

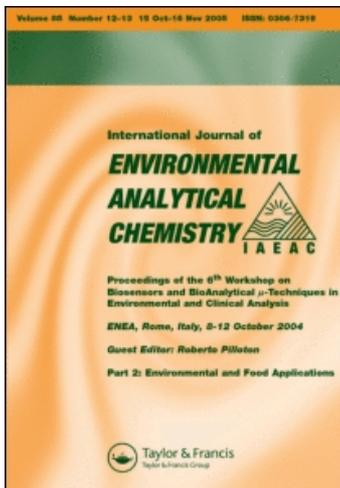
This article was downloaded by:

On: 19 January 2011

Access details: *Access Details: Free Access*

Publisher *Taylor & Francis*

Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



International Journal of Environmental Analytical Chemistry

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.informaworld.com/smpp/title~content=t713640455>

Application des Capteurs Automatisés DTO, COT et DCO au Dosage des Hydrocarbures dans L'Eau

C. Legrand^a; B. Capdeville^a; H. Roques^a; M. Angles^b

^a Laboratoire de Chimie et Génie de l'Environnement, INSA. Av; de Rangueil, Toulouse Cedex, France ^b Centre de Recherche Elf-Solaize, France

To cite this Article Legrand, C. , Capdeville, B. , Roques, H. and Angles, M.(1982) 'Application des Capteurs Automatisés DTO, COT et DCO au Dosage des Hydrocarbures dans L'Eau', *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 11: 3, 283 – 294

To link to this Article: DOI: 10.1080/03067318208078319

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/03067318208078319>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.informaworld.com/terms-and-conditions-of-access.pdf>

This article may be used for research, teaching and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, re-distribution, re-selling, loan or sub-licensing, systematic supply or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

Application des Capteurs Automatisés DTO, COT et DCO au Dosage des Hydrocarbures dans L'Eau

C. LEGRAND,† B. CAPDEVILLE,† H. ROQUES,† M. ANGLES‡

†*Laboratoire de Chimie et Génie de l'Environnement, INSA. Av. de Rangueil;
31077 Toulouse Cedex, France*

‡*Centre de Recherche Elf-Solaize; St. Symphorien D'Ozon 69360, France*

(Received November 27, 1981)

Among the objectives of this study was the determination of the oxidation yields for pure hydrocarbons in water (alkanes, alkenes, aromatics), following the TOD, TOC and COD methods, and the extraction efficiency of carbon tetrachloride followed by infra-red dosage (NFT 90 203).

For the global oxidative pollution tests, the best oxidation yields were obtained with TOC, followed by the TOD; COD results were clearly poor. The solvent extraction procedure afforded reliable results.

Correlation studies with the methods proposed enable the grouping of hydrocarbons in two main categories, according to the oxidation criteria: aliphatics and aromatics. Generally, it can be said that the correlations found were satisfactory.

KEY WORDS: Hydrocarbons in water, Total oxygen demand (TOD), carbon organic total (COT), chemical oxygen demand (COD), infra-red method (IR).

INTRODUCTION

Le dosage des hydrocarbures totaux en phase aqueuse fait l'objet actuellement en France de protocoles expérimentaux normalisés: normes API 73-358¹ et AFNOR T 90 203² (extraction par le tétrachlorure de carbone, puis dosage à l'infra-rouge (IR) à une longueur d'onde

†Presented at the workshop on the chemistry and analysis of hydrocarbons in the environment, Barcelona, November 1981.

d'absorption donnée), norme AFNOR T 90 202³ (dosage par gravimétrie des matières organiques d'effluents de raffinerie extractibles à l'hexane) et projet de norme AFNOR T 90 114⁴ (extraction par le CCl₄, puis dosage à l'infra-rouge à quatre longueurs d'onde, la gamme étalon étant réalisée à partir d'un mélange connu d'hydrocarbures).

D'autre part, des critères globaux de pollution normalisés (DCO, DBO₅) sont utilisés pour déterminer les teneurs en matières organiques dans des rejets aqueux, quelles que soient leurs origines. Depuis quelques années d'autres techniques d'oxydation (DTO, COT), présentant l'avantage d'être automatisables, ont été proposées.

Le but de notre étude est de comparer ces diverses méthodes pour évaluer de manière globale des teneurs en hydrocarbures de solutions aqueuses.

Les objectifs de notre travail concernent:

— les déterminations préalables pour plusieurs hydrocarbures purs (alcane, alcène, aromatique), des différents rendements d'oxydation obtenus avec les méthodes DTO, COT et DCO et d'extraction au CCl₄ selon les différentes normes AFNOR.

— la recherche de corrélations entre ces quatre méthodes et plus particulièrement entre les tests d'oxydation et l'infra-rouge.

PROTCOLE EXPERIMENTAL

Nous rappellerons brièvement les principes des différentes techniques analytiques utilisées au cours de notre étude.

*Demande totale en oxygène*⁵⁻⁶ Mesure globale de la pollution hydrocarbonée contenue dans une eau. La DTO représente la quantité d'oxygène consommée au cours de l'oxydation catalytique, sur du platine et à 900°C, de la matière organique dissoute ou émulsionnée. Les expériences ont été faites avec un appareil IONICS 225 de la DOW Chemical. Cette méthode présente notamment l'avantage de donner des réponses très rapides (quelques minutes) et il existe d'autre part des appareils process, entièrement automatiques.

Carbone organique total^{5,6,7} Mesure la teneur globale en carbone organique, par oxydation thermique à 900°C et sur catalyseur céramique des matières organiques. L'appareil utilisé est un COT mètre IONICS type 1258, qui présente les mêmes avantages que le DTO mètre précédent.

Quelques remarques sont toutefois à faire quant à l'utilisation de cette technique pour le dosage de produits très volatils. En effet, la mesure

directe du carbone organique total nécessite une acidification préalable de l'échantillon, pour stripper le carbone minéral de la phase liquide par bullage d'azote, mais au cours de cette étape, une grande partie des hydrocarbures volatils est aussi éliminée. Dans ce cas, il est alors nécessaire de mesurer le carbone organique de manière indirecte, c'est-à-dire à partir du carbone total (CT) auquel on soustrait la contribution du carbone minéral (CM) de la phase aqueuse.

*Demande chimique en oxygène*⁸ Selon certains auteurs,⁹ il apparaît qu'une partie des composés volatils sont éliminés lors de l'introduction de l'acide sulfurique concentré dans le milieu réactionnel. Ces auteurs proposent alors une modification du protocole de la norme, en introduisant ce réactif par le tube de réfrigération. Dans le cadre de notre travail, nous avons tout de même suivi scrupuleusement les indications de cette norme, afin de se placer dans les mêmes conditions opératoires que celles utilisées dans les laboratoires agréés d'analyses.

Dosage à l'Infra-rouge D'une manière générale, les hydrocarbures en phase aqueuse sont extraits par du CCl_4 , puis dosés en infra-rouge. Ces méthodes sont normalisées: norme AFNOR T 90 203,² projet T 90 114,⁴, les principales différences résidant dans le choix des produits d'étalonnage et des longueurs d'onde d'absorption.

— NF T 90 203: étalonnage par rapport à l'hydrocarbure utilisé et mesure à 2920 cm^{-1} .

— projet T 90 114: étalonnage par rapport à un mélange étalon (37, 5% isoctane, 37, 5% hexadécane, 25% benzène) et mesure de la somme des absorbances: 2960 cm^{-1} (CH_3), $2920\text{--}2850\text{ cm}^{-1}$ (CH_2) pour les hydrocarbures aliphatiques et 3040 cm^{-1} (CH) pour les hydrocarbures aromatiques.

L'analyseur IR utilisé est l'Acculab 4 de Beckman.

Compte tenu des propriétés physico-chimiques des hydrocarbures (volatilisation et solubilisation), il est nécessaire d'adopter un protocole particulier, tout en tenant compte de certains impératifs technologiques des appareillages de DTO et COT.

Les solutions étalons ont été préparées selon la méthode suivante: injection de 5, 10, 15, 20, $25\ \mu\text{l}$ d'hydrocarbure pur dans 250 cc d'eau permutée (ces concentrations correspondent approximativement à des DTO théoriques comprises entre 50 et $250\text{ mgO}_2/\text{l}$, ce qui permet de rester dans la gamme de linéarité de l'appareil). L'homogénéité des échantillons étant un préalable aux mesures de DTO et COT (injection automatique d'une prise d'échantillon de $20\ \mu\text{l}$), les solutions étalons sont passées aux ultrasons afin de disperser les hydrocarbures en microgouttelettes. D'autre

part, pour avoir une meilleure précision lors de l'étude des corrélations, les mesures relatives aux tests d'oxydation (DTO, COT, DCO) sont réalisées sur les mêmes solutions standard et immédiatement après l'étape d'homogénéisation. Pour les mesures en infra-rouge, les solutions étalons sont préparées in situ et indépendamment des autres car les normes conseillent d'effectuer l'extraction des hydrocarbures directement dans le flacon d'origine.

Les expériences ont été effectuées sur les hydrocarbures suivants: alcanes (du C₆ au C₁₅), alcènes (du C₆ au C₁₀), aromatiques (benzène, *m*-xylène, toluène, ethylbenzène, propylbenzène et cumène).

RESULTATS EXPERIMENTAUX

Détermination des rendements d'oxydation

Pour évaluer précisément les rendements d'oxydation de chaque hydrocarbure pour les trois méthodes (DTO, COT, DCO), nous déterminons au préalable, à partir des mesures correspondant aux solutions standard l'équation de la droite d'oxydation expérimentale. Les rendements d'oxydation correspondent alors aux rapports des pentes entre les droites expérimentale et théorique (Tableau I).

TABLEAU I
Rendements d'oxydation, pour différents hydrocarbures et selon les techniques DTO, COT, DCO

Composés	DCO	DTO	COT (% d'oxydation)	
	(% d'oxydation)	(% d'oxydation)	CT-CM	COTexp.
Décane	31	42	46	28
Undécane	41	43	36	26
Dodécane	25	40	53	22
Tridécane	44	42	47	11
Tétradécane	19	40	33	19
Pentadécane	25	41	39	17
Nonène	41	47	48	10
Décène	47	51	56	18
Benzène	61	78	89	11
Toluène	58	64	96	5
<i>m</i> -Xylène	53	61	100	6
Ethylbenzène	72	78	94	6
Propylbenzène	65	73	91	5
Cumène	66	77	100	9

Ces résultats montrent d'une part que les oxydations sont différentes selon le type d'hydrocarbure, mais restent comparables à l'intérieur d'une même famille. Ainsi par exemple pour les aromatiques, le nombre d'atomes de carbone ou la position du groupement fonctionnel ne modifient pas le degré moyen d'oxydation. Pour les hydrocarbures aliphatiques dont le nombre d'atomes de carbone est inférieur à 10, la détermination de ces rendements est rendue particulièrement difficile, car ces hydrocarbures sont d'une part insolubles dans l'eau et d'autre part très volatils.

Les rendements que l'on peut être amené à déterminer, malgré de nombreuses précautions lors de la préparation des échantillons, sont alors incorrects, et ces résultats ne peuvent pas être pris en compte.

Si l'on compare, pour un même type d'hydrocarbure, les rendements obtenus selon les différentes méthodes étudiées, on remarque que la méthode d'oxydation la moins performante est la demande chimique en oxygène. De plus, on doit noter que les mesures de DTO sont toujours inférieures aux mesures de COT obtenues selon la méthode indirecte. Ceci permet en outre d'introduire une remarque très importante quant à l'utilisation de cette dernière technique pour le dosage en général des matières organiques volatiles. Si ces appareillages ne disposent pas d'un circuit de mesure spécifique du carbone organique volatil (COV), il est indispensable d'utiliser des appareils donnant le carbone total plutôt que le carbone organique total qui nécessite toujours la phase d'acidification des échantillons.

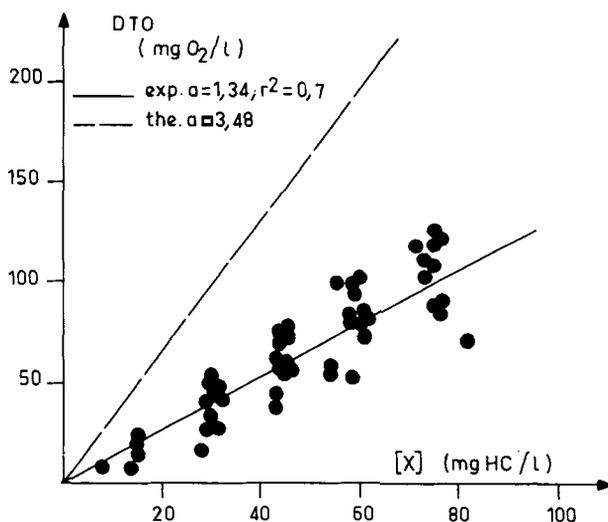


FIGURE 1 Oxydation des alcanes DTO mètre.

La principale conclusion de ces expériences est que le mesure du carbone total permet d'obtenir dans tous les cas de meilleurs rendements d'oxydation et pour les hydrocarbures aromatiques ces taux d'oxydation sont proches de 100%.

Si l'on regroupe l'ensemble des résultats expérimentaux obtenus pour chaque produit étudié (alcanes, alcènes, aromatiques) et en ne considérant que les composés dont le nombre d'atomes de carbone est supérieur à 10, on peut alors calculer des rendements moyens d'oxydation. Un exemple de corrélations est donné dans la Figure 1 pour la famille des alcanes.

Les résultats permettent alors de classer les hydrocarbures, du point de vue de leur oxydation par les différentes méthodes, en deux catégories: aliphatiques-aromatiques (Tableau II).

TABLEAU II

Rendements moyens d'oxydation, selon les méthodes DTO, COT, DCO, des hydrocarbures aromatiques et aliphatiques

Composés	DCO (%)	DTO (%)	COT (%)	
			CT-CM	COTexp.
Aliphatiques	34	43	45	19
Aromatiques	62	72	95	7

Détermination des rendements d'extraction

Nous avons tout d'abord réalisé quelques essais préliminaires quant à l'utilisation de l'adsorbant Florisil prévu dans le protocole de la norme T 90 203, car les données de la littérature sont partagées sur ce point. Ford *et al.*¹⁰ ont en effet constaté lors de cette étape, des pertes importantes d'hydrocarbures alors que Ranchet et Clement^{11,12} montrent que l'on peut réduire l'adsorption de ces produits de 15 à 2% si certaines précautions sont prises: humidification préalable au CCl₄ de la colonne de Florisil, volume de rinçage représentant deux fois et demie le volume de la colonne. Au cours de nos expériences nous n'avons d'une part constaté aucune perte de produit lors du passage des solutions étalons sur du Florisil et d'autre part cette étape s'avère inutile puisque ces solutions sont constituées uniquement d'hydrocarbures purs dans l'eau.

Pour déterminer les rendements d'extraction par le CCl₄ de chaque hydrocarbure étudié, nous avons donc suivi le protocole de la norme NF T 90 203 à l'exception de la phase préliminaire correspondant au Florisil. L'étalonnage est fait à partir des solutions standard du produit

étudié dissous dans du CCl_4 pur, les mesures en IR sont effectuées à la longueur d'onde de 2920 cm^{-1} qui correspond à la vibration de valence la plus intense des liaisons CH_2 . Les rendements d'extraction (Tableau III) sont obtenus en faisant le rapport entre les valeurs expérimentales déduites de la courbe d'étalonnage et les valeurs théoriques.

TABLEAU III
Rendements d'extraction de différents hydrocarbures
purs par le tétrachlorure de carbone

Composés	% d'Extraction
Décane	90
Undécane	94
Dodécane	96
Tridécane	98
Tétradécane	100
Pentadécane	98
Nonène	60
Décène	66
Benzène	0
Toluène	100
<i>m</i> -Xylène	100
Ethylbenzène	96
Propylbenzène	98
Cumène	98

Ces résultats montrent que les extractions sont en général totales quel que soit l'hydrocarbure étudié, à l'exception du benzène. En effet, dans le cas de ce produit, si on suit scrupuleusement la norme T 90 203, le rendement déterminé est nul. Ceci est dû au fait que le benzène n'absorbe pas à cette longueur d'onde, mais si l'on effectue la mesure à 3040 cm^{-1} , le rendement est alors similaire à celui des autres composés (94%). Cette norme présente donc sur ce point, une lacune importante qui n'existe pas par contre pour les hydrocarbures aromatiques dont le noyau benzénique est substitué par des chaînes aliphatiques.

En conclusion préliminaire de cette première partie de l'étude, on doit noter que le dosage en IR reste la meilleure méthode d'évaluation des hydrocarbures totaux en phase aqueuse, comparée aux tests globaux d'oxydation (DTO, COT, DCO) utilisés pour évaluer en général des pollutions organiques.

ETUDE DE CORRELATIONS ENTRE LES DIFFERENTES METHODES

L'utilisation possible des capteurs automatisés (DTO, COT) comme indicateurs de pollution rend nécessaire l'étude de corrélations avec les méthodes normalisées d'analyse (DCO, IR). Des corrélations linéaires peuvent être établies pour chaque hydrocarbure, mais il est plus intéressant de regrouper les données par type de produit (alcane, alcène, aromatique) afin d'évaluer globalement les performances d'une méthode par rapport à une autre. Celles-ci correspondent aux pentes (a_{exp}) des droites expérimentales qui peuvent être d'autre part comparées aux coefficients théoriques (a_{th}) (Tableau IV).

Les corrélations entre les techniques d'oxydation automatisées (DTO, COT) et la méthode normalisée DCO montre que cette dernière méthode est dans tous les cas nettement moins performante. D'autre part, les corrélations DTO/COT indiquent une meilleure oxydation en général des matières hydrocarbonées au COTmètre. On doit remarquer que ces résultats confirment des données de la littérature bien que celles-ci soient obtenues en général sur d'autres composés organiques. Ford *et al.*^{10,13} proposent dans le cas d'effluents de raffinerie des valeurs comprises entre 0,3 et 0,5 pour la corrélation COT/DCO et Bories¹⁴ confirme ces résultats pour diverses eaux résiduaires. Pour les corrélations du type DTO/DCO, les rapports donnés dans la littérature^{6,15,16} varient entre 1 et 1,5. Des exemples de corrélations obtenues à partir de ces différentes méthodes sont représentées Figures 2, 3 et 4.

Pour l'étude des corrélations entre l'IR et les techniques globales d'oxydation des matières organiques, il est nécessaire, pour faciliter les comparaisons, de convertir les réponses des différents capteurs en mgHC/l. Les résultats confirment que la méthode infra-rouge reste la seule technique susceptible de déterminer convenablement la teneur en hydrocarbures totaux en phase aqueuse. On peut toutefois remarquer que les corrélations IR/COT conduisent à un rapport voisin de l'unité, dans le cas particulier des hydrocarbures aromatiques étudiés. Par contre, pour les hydrocarbures aliphatiques saturés, ce rapport est égal à 2,33, ce qui confirme la mauvaise oxydation de ces produits au COTmètre.

CONCLUSIONS

La recherche systématique des rendements d'oxydation et d'extraction d'hydrocarbures purs en solution aqueuse, selon les méthodes DTO, DCO, COT et IR permet de dégager les conclusions suivantes:

— La méthode normalisée de DCO manque de reproductibilité et donne des oxydations très incomplètes.

TABLEAU IV
Etude des corrélations entre les différentes méthodes

Produits	DTO/DCO		COT/DCO		DTO/COT		IR/DTO		IR/DCO		IR/COT	
	a_{th}	$a_{exp.}$										
Alcanes	1	1,39	0,24	0,35	4,12	3,96	1	2,32	1	3,2	1	2,33
Alcenes	1	1,01	0,25	0,30	4	3,50	1	1,43	1	1,53	1	1,21
Aromatiques	1	1,20	0,29	0,43	3,46	2,79	1	1,41	1	1,65	1	1,02

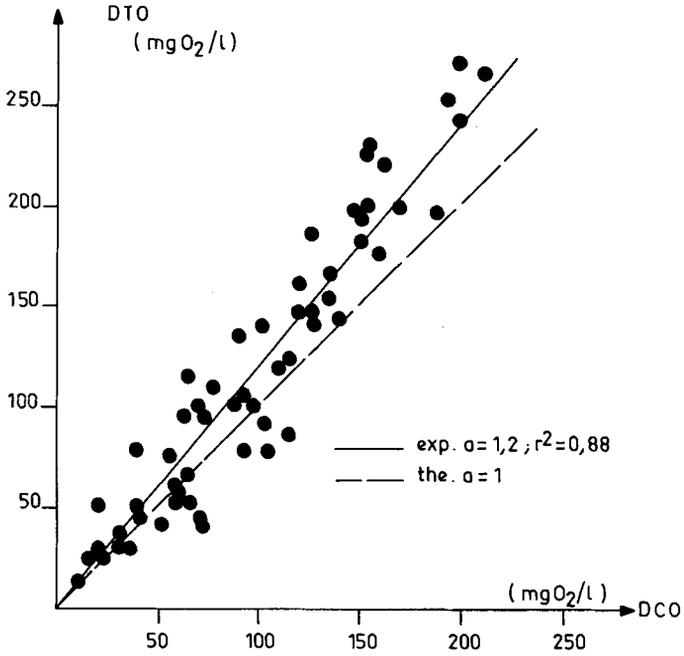


FIGURE 2 Corrélation DTO/DCO pour les hydrocarbures aromatiques étudiés.

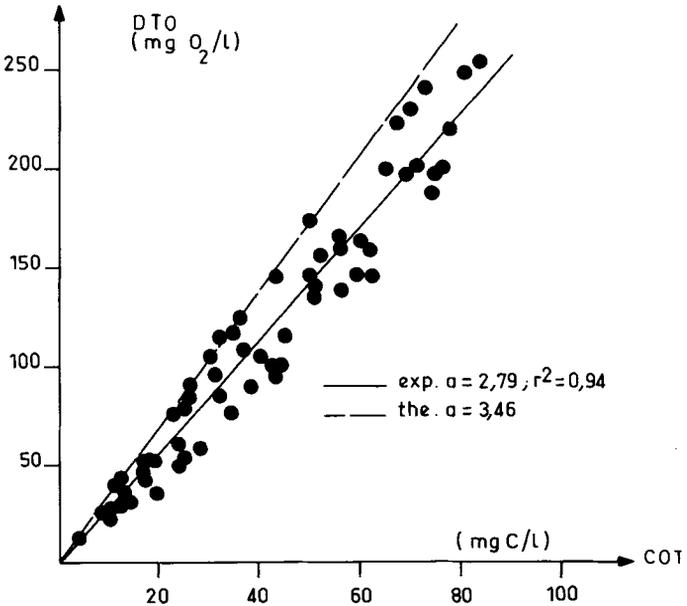


FIGURE 3 Corrélation DTO/COT pour les hydrocarbures aromatiques étudiés.

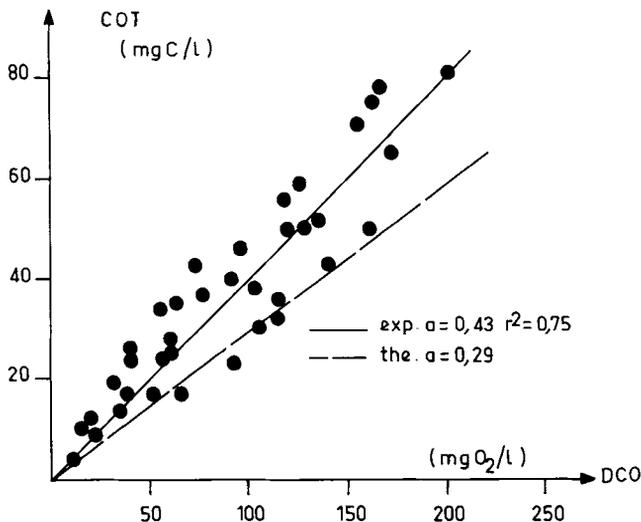


FIGURE 4 Corrélation COT/DCO pour les hydrocarbures insaturés.

— Les capteurs automatisés DTO et COT donnent aussi en général des oxydations inférieures aux valeurs théoriques, sauf pour les hydrocarbures aromatiques, le COTmètre ayant des rendements plus satisfaisants. Il faut toutefois noter que l'utilisation de ce type d'appareillage (COT) nécessite des mesures indirectes du carbone organique à partir du carbone total.

— La technique IR (selon la norme NF T 90 203) permet d'obtenir pour tous les types d'hydrocarbures des résultats satisfaisants, sauf dans le cas du benzène qui n'absorbe pas à la longueur d'onde de 2920 cm^{-1} . Le projet de norme NF T 90 114 permet d'éliminer cette lacune.

— Les corrélations obtenues entre les différentes méthodes sont dans l'ensemble correctes. Elles montrent que les performances les meilleures par rapport à l'infra-rouge sont obtenues avec le COTmètre. Ces comparaisons permettent de regrouper les hydrocarbures en deux grandes catégories (aliphatiques et aromatiques) quant à leurs déterminations par ces techniques.

REFERENCES

1. Norme API 73-358, *Determination of volatile and non volatile oily material. Infra-red spectrometric method.* (1973).
2. Norme AFNOR T 90 203, *Effluents aqueux des raffineries de pétrole. Dosage des hydrocarbures totaux.* (Août 1973).

3. Norme AFNOR T 90 202. *Dosage par gravimétrie des matières organiques en suspension dans les effluents aqueux de raffinerie le pétrole et extractibles à l'hexane.* (Août 1973).
4. Projet de norme AFNOR T 90 114, *Dosage des hydrocarbures totaux (méthode par spectrophotométrie infra-rouge).* (Fev. 1979).
5. J. L. Marty, *Demande totale en oxygène; étude critique d'un appareillage et application à la mesure de la pollution des eaux.* DEA; Université des Sciences et Techniques du Languedoc. Montpellier (1974).
6. C. Laffont, *Contribution à l'étude des interférences et des corrélations avec les méthodes DTO, COT, N-total.* Thèse de 3^e cycle No. 8 INSA Toulouse (1980).
7. J. L. Marty and J. Vezinhet, *Etude bibliographique: signification des résultats obtenus par les méthodes automatiques de mesure de pollution organique: COT, N-total, DTO, absorption UV.* Rapport interne. Agence financière de Bassin Adour Garonne. (fev. 1978).
8. Norme AFNOR T 90 101, *Détermination de la DCO (méthode par $K_2Cr_2O_7$).* (Sept. 1971).
9. R. Beauchamp and M. Bonnefille, *T.S.M.* **4**, 247-252 (1978).
10. D. L. Ford, J. M. Eller, E. F. Gloyna, *J.W.P.C.F.* **43**, 1712-1723 (1971).
11. J. Ranchet and P. Clement, *T.S.M.* **72**, 23-27 (1977).
12. J. Ranchet and P. Clement, *Bull. Lab. Ponts et Chaussées* **91**, 67-71 (1977).
13. D. L. Ford, *Proc. 23rd Ind. Waste Conf.* **132**, 989-999 (1968).
14. A. Bories, *Ann. Tech. agric.* **25**, 273-289 (1976).
15. G. Voorn, J. Lee-Frampton and M. Roques, *Eau et Industrie* **14** (1977).
16. J. L. Marty and R. B. Ben Aim, *T.S.M.* **71**, 531-540 (1976).

Un des objectifs de cette étude est de déterminer les rendements d'oxydation, selon les méthodes de DTO, COT et DCO, et d'extraction au tétrachlorure de carbone puis dosage en Infra-rouge (norme NF T 90 203) sur des hydrocarbures purs (alcanes, alcènes, aromatiques). Les résultats montrent que la méthode d'extraction et dosage à l'IR (méthode spécifique) donne des rendements proches de 100%. Pour les tests globaux de pollution organique, les rendements d'oxydation les meilleurs sont obtenus en COT, puis DTO; la DCO (méthode normalisée) donne des résultats nettement plus faibles.

L'étude des corrélations entre toutes ces méthodes permet de regrouper, par rapport au critère d'oxydation, les hydrocarbures en deux grandes catégories: aliphatiques et aromatiques. Ces corrélations sont, dans l'ensemble, satisfaisantes.