

De l'analyse de terrain à l'analyse en laboratoire

Application à l'analyse d'hydrocarbures dans un échantillon d'eau

Marie-Christine Morel-Fourcade, Claudine David et Christine Pernelle

Abstract **On site characterization by field measurements and comparison with laboratory analysis. Application on analyses of polluted sample with hydrocarbure**

The physico-chemistry department has developed a training course concerning chemistry analysis for environment control. Student's levels range from bachelor + 4 years up to engineers. Ages, professional experiences, origins are different. Following oral teaching and exercises, practical exercises are proposed in each session. One example is detailed to highlight how students are made sensitive to difficulties and traps to be overcome on site and then in laboratory analysis. Students are given two samples: one polluted with BTEX at low concentrations and the other with diesel fuel. On site analysis is simulated using colorimetric tests. In-lab analysis uses solid phase microextraction gas chromatography with flame ionisation detector. Students have to address different issues regarding deterioration/loss of sample, samples contamination, interferences, choice of the most appropriate detectors, explanation of differences between on site and in lab analyses, main factors impacting costs and safety.

Mots-clés **Chromatographie en phase gazeuse, analyse de terrains, tubes colorimétriques, analyse pour l'environnement, micro-extraction en phase solide.**

Key-words **Chromatography, environmental chemistry, laboratory instructions, field testing techniques, solid phase microextraction.**

La chaire de Génie Analytique du Conservatoire National des Arts et Métiers (CNAM) de Paris a développé une formation de niveau bac + 4 de 60 heures, concernant le génie analytique pour l'environnement. Présenté sous la forme de cours, d'exercices dirigés et de travaux pratiques, cet enseignement a pour but de former les auditeurs provenant de milieux industriels, de bureaux d'études, de laboratoires d'analyses à l'analyse chimique appliquée à l'environnement.

Les rejets (d'eau, d'air), les pollutions, la mise en place de chaînes de fabrication conformes aux nouvelles réglementations européennes concernant l'environnement, passent obligatoirement par une phase analytique. Cette dernière peut être décomposée en 4 étapes (figure 1) [1]. Cette formation a pour but d'enseigner l'importance de toutes ces étapes, en montrant à l'aide d'exemples concrets, les difficultés qu'il peut y avoir à réaliser chacune d'entre elles de façon optimale.

18 heures sont consacrées aux séances de travaux pratiques dont voici détaillée l'une des manipulations effectuées par les élèves au cours de l'année. La durée de chaque séance est de 4 heures et demie. Celle que nous

avons choisie de vous détailler porte sur la détermination d'hydrocarbure aromatique (benzène, toluène, o-xylène) et diesel dans une eau. Elle est constituée de deux parties : l'une utilisant une technique sur site (tube réactif et extraction liquide), et l'autre, une technique d'analyse en laboratoire (chromatographie en phase gazeuse associée à un détecteur à ionisation de flamme (FID, « flame ionisation detector »), en utilisant la méthode de micro-extraction en phase solide.

Deux échantillons pollués, l'un contenant du benzène, toluène, xylènes, et l'autre des hydrocarbures (diesel), sont analysés.

Matériels

Instrumentation de terrain

Mallette de détection DLE Dräger :

- tubes réactifs toluène 0,2 - 5 mg.L⁻¹ (réf. : toluène 5/b n° 8101661),

- tubes réactifs gasoil 0,5 - 5 mg.L⁻¹ (réf. : hydrocarbures d'essence 10/a n° 8101691).



Figure 1 - Les différentes étapes d'une analyse physico-chimique.

Instrumentation de laboratoire

- chromatographe en phase gazeuse (CPG) HP série II n° 5890,
- détecteur à ionisation de flamme (FID),
- colonne capillaire : Alltech phase stationnaire EC5, (longueur 30 m, diamètre interne 0,25 mm, épaisseur de film 0,25 μm),
- débit de la colonne : 0,8 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$,
- mode d'injection Split : débit de fuite 30 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$,
- température du détecteur : 250 °C, injecteur 250 °C, programme de température 100 °C (5 min), puis 30 °C/min jusqu'à 300 °C,
- fibre SPME : Supelco 30 μm polydiméthylsiloxane (réf. : 57300-U).

Réactifs utilisés pour préparer les solutions A et B

- benzène, toluène, o-xylène pour analyse,
- diesel (prélevé dans une station service).

Préparation des solutions A et B

On essaye de simuler de vraies solutions que l'on pourrait avoir prélevées dans un bassin de rétention d'eau par exemple. Les composés sont introduits directement dans l'eau et on ne cherchera pas à les solubiliser au préalable avec un autre solvant.

- Solution A : on introduit dans une fiole d'un litre, préalablement remplie aux 2/3 d'eau, quelques microlitres de toluène, benzène et o-xylène. L'ensemble se fait sur une balance de précision afin d'estimer la quantité du mélange introduit. On complète à l'eau du robinet, en prenant soin de ne pas faire dégazer ce mélange.

- Solution B : la procédure est identique à la solution A. On introduit de la même manière quelques gouttes de diesel.

De nouvelles solutions sont effectuées pour chaque nouveau groupe d'élèves.

Partie expérimentale**Simulation d'analyse sur le terrain**

Les élèves ont à leur disposition l'équipement complet pour la recherche de composés de la famille des hydrocarbures et hydrocarbures aromatiques. Les deux solutions sont analysées sur les deux tubes colorimétriques. Le principe est le suivant : un tube gradué en verre (figure 2) contient un réactif



Figure 2 - Résultat d'une mesure effectuée par un élève après analyse de la solution B. ©Christian Morel.
Tube réactif gasoil 0,5 - 5 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (réf. : hydrocarbure d'essence 10/a n° 8101691).

chimique qui va réagir en présence du composé ou de la famille de composés recherchés. Ce sera une réaction colorimétrique. La longueur du changement de couleur (figure 3) indiquera la quantité du produit recherché. Dans le cas du kit d'extraction liquide utilisé lors de cette manipulation, une quantité d'air déterminée est introduite à l'aide d'une pompe manuelle. Cet air va être rejeté dans le flacon contenant la solution. Un bullage va se produire, les composés volatils extraits vont être aspirés et vont passer à travers le tube réactif tout juste ouvert. Le volume d'air introduit puis aspiré est précis et soigneusement déterminé en fonction de la nature des composés recherchés. Les élèves auront à suivre pas à pas la notice fournie par le fabricant [2]. Pour chaque solution étudiée, ils relèvent sur le tube colorimétrique une valeur de concentration correspondant à la longueur du changement de couleur du tube réactif. Les figures 2 et 3 représentent le tube hydrocarbure d'essence 10/a après mesure de la solution B. La valeur lue avoisine les 250 ppm en volume. Après calcul, elle se trouve être supérieure à la limite de détection (5 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) donnée par le fabricant. L'élève est alors amené à effectuer une dilution de moitié pour se trouver dans la gamme de mesure. A ce propos, une attention particulière est demandée aux élèves lors du nettoyage du flacon d'extraction et de l'ensemble du système afin d'éviter tout risque de contamination lors des analyses suivantes. Pour cela, il leur est demandé avant chaque nouvelle analyse d'effectuer une mesure à blanc avec de l'eau distillée afin de vérifier la propreté du matériel. A l'aide du rapport fourni par le constructeur, il calcule la concentration de toluène et de diesel des deux échantillons. Le rapport de mesure permet d'évaluer la concentration des composés, d'indiquer l'écart type, ainsi que l'ensemble des observations faites en cours de manipulation. De plus, il est demandé aux élèves d'évaluer le coup financier de cette manipulation (achat mallette, utilisation des tubes réactifs, eau distillée, temps passé par analyse...).

Afin de simuler le plus possible la réalité, les élèves effectuent les mesures à l'extérieur des locaux de travaux pratiques. Ils prennent en compte les difficultés du travail à l'extérieur du cadre d'un laboratoire. Ils doivent prévoir l'ensemble du matériel dont ils auront besoin (papier, pipettes, eau distillée...), sans quoi sur le terrain leur analyse sera retardée, voire ne pourra pas être réalisée. Il faut qu'ils puissent s'adapter à un environnement différent du laboratoire comme par exemple :

- une intervention en extérieur (prise en compte des conditions climatiques : température, humidité...),
- une intervention au sein même d'une entreprise (rencontre d'un public, locaux non adaptés...).

Analyse en laboratoire

Sur le chromatographe en phase gazeuse (CPG), on demande aux élèves d'effectuer l'analyse qualitative et de comparer les résultats obtenus par la technique de terrain. A

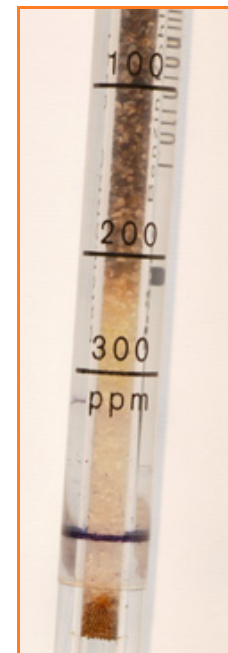


Figure 3 - La valeur lue avoisine 250 ppm. Une dilution va être nécessaire pour se trouver dans la gamme de mesure. ©Christian Morel.

noter que les élèves qui suivent cet enseignement possèdent de bonnes bases en analyses séparatives ; on leur conseille cependant de consulter différents documents mis à leur disposition et développés par le laboratoire [3-5]. Ils doivent vérifier les réglages de l'appareil en mesurant par exemple le débit du Split ainsi que celui de la colonne au début de la manipulation.

La première étape consiste à utiliser la méthode de micro-extraction en phase solide (SPME). Le principe est le suivant : un système de SPME est constitué d'une fibre de silice fondue imprégnée d'un film de phase (dans ce travail, une fibre en polydiméthylsiloxane de 30 μm). Cette fibre est fixée à un piston en acier inoxydable, dans un support protecteur. L'étape d'échantillonnage consiste à immerger pendant 15 min à température ambiante la fibre dans la solution soumise à une agitation soutenue. La fibre est ensuite introduite dans son support protecteur. L'étape d'analyse s'effectue par introduction de la fibre dans l'injecteur du CPG (T : 250 °C) pendant 5 min. Les composés adsorbés sur la fibre sont ainsi désorbés dans l'appareil de CPG, séparés sur la colonne capillaire et détectés par ionisation de flamme. Les élèves vont suivre pas à pas le mode opératoire donné par la fiche technique du fabricant [6]. Une séance d'exercice dirigée effectuée avant la séance de travaux pratiques a permis d'expliquer le principe de cette méthode par une démonstration préalable du matériel. Par exemple, nous avons mis en évidence le problème de fragilité de ce type de fibre et notamment lorsque l'on est en présence d'une solution parfaitement inconnue. En effet, en fonction de la nature de la fibre utilisée, certains composés sont à proscrire car ils entraînent immédiatement une dégradation de cette dernière. Par exemple, la présence de méthanol dans la solution A ou B présentée aux élèves serait critique pour la fibre en polydiméthylsiloxane qu'ils utilisent. Dans ce cas, on préconise l'utilisation d'un autre procédé d'extraction, comme l'extraction en phase solide. Cette méthode fait l'objet d'une application lors d'une autre manipulation de travaux pratiques [7]. Une fois la phase d'adsorption terminée, les élèves procèdent à l'étape de désorption en insérant la seringue contenant la fibre dans l'injecteur du CPG. Tout au long de la séance, ils devront effectuer plusieurs injections et se familiariseront ainsi avec le système. A nouveau, des recommandations au niveau de la rigueur de la mesure sont demandées aux élèves. Ils devront avant chaque phase d'adsorption s'assurer que la fibre utilisée ne largue pas de produits. Pour cela, ils sont amenés à faire avant chaque mesure (A et B) une injection à blanc de la seringue dans le chromatographe et vérifier que

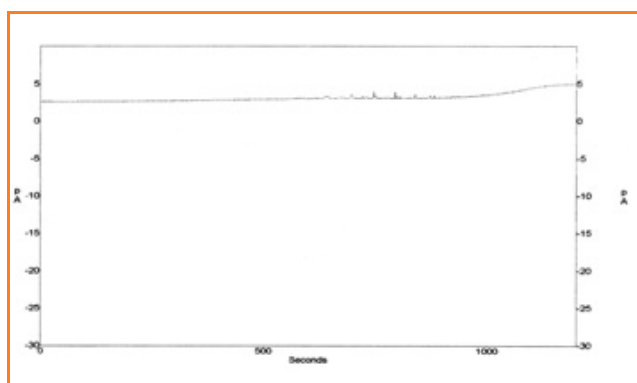


Figure 4 - Vérification de la propreté de la fibre.

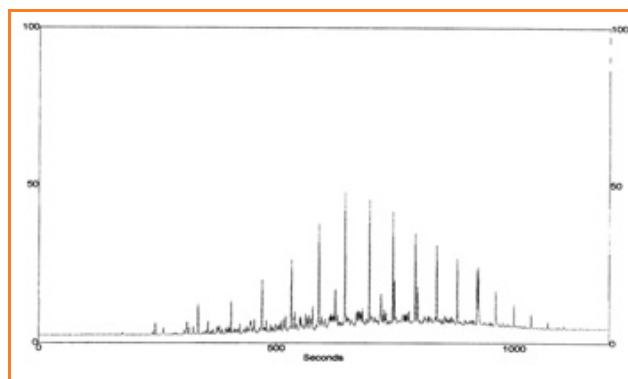


Figure 5 - Cas d'une fibre larguant encore des composés.

le chromatogramme ne présente pas de pics tout au long de la durée des temps de sorties des composés recherchés (une vingtaine de minutes) (figures 4 et 5). Afin de pouvoir réaliser cette manipulation en 4 h 30, ces injections se feront en parallèle des analyses avec les tubes réactifs colorimétriques. Ensuite, les élèves injectent les solutions A et B, puis effectuent une identification des composés présents dans ces deux solutions par comparaison de chromatogrammes fournis au laboratoire (figures 6 et 7). L'ensemble des bonnes pratiques de laboratoire est enseigné aux élèves qui doivent travailler sous hotte avec des lunettes et des gants et prendre conscience que les solutions que l'on prélève sur le terrain peuvent être dangereuses.

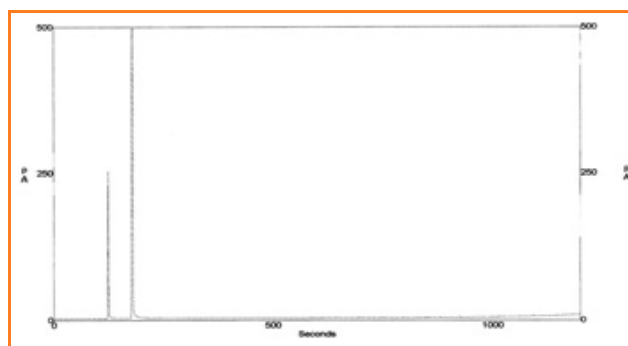


Figure 6 - Solution A (toluène, o-xylène).

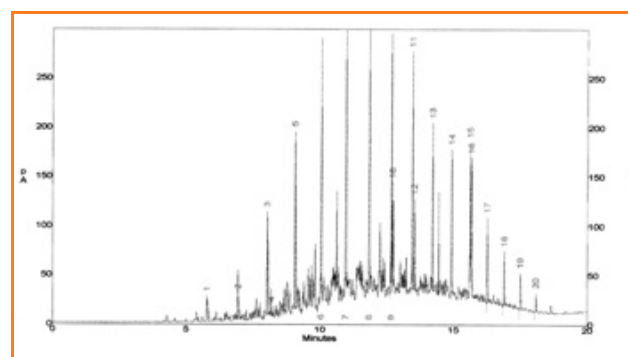


Figure 7 - Solution B (diesel).

Résultats

Le *tableau 1* regroupe les résultats obtenus par les élèves par colorimétrie et CGP.

Tableau I - Résultats des analyses qualitatives.

Échantillon	Colorimétrie		Chromatographie en phase gazeuse	
	réponse tube réactif toluène 0,2 - 5 mg.L ⁻¹	réponse tube réactif gasoil 0,5 - 5 mg.L ⁻¹	BTEX	gasoil
A	oui	oui	oui (absence de benzène)	non
B	oui	oui	non	oui

Différentes réflexions sont demandées aux élèves aux cours de la manipulation et pour la rédaction de leur compte rendu. Les points suivants doivent être vus lors de l'étude des résultats pendant la séance :

Prélèvements

Les solutions inconnues A et B ont été volontairement préparées dans de l'eau afin de simuler au mieux les prises d'échantillons sur le terrain. La première étape est une phase d'observation. Les élèves doivent décrire l'aspect de la solution. La solution A ne comportant pas de diesel est limpide. La solution B est blanchâtre et sa surface est légèrement irisée. Elle a également une odeur prononcée d'hydrocarbure. Dans ce cas, il est rappelé qu'une grande prudence doit être observée lorsque la solution ne présente pas d'odeur. Il faut absolument travailler de la même façon ! La seconde étape consiste à nous proposer une méthodologie pour prélever les 100 mL nécessaires à la dilution des solutions lors de la mesure avec les tubes réactifs diesel. Cette étape simule une prise d'échantillon. Les questions suivantes sont posées :

Faut-il homogénéiser la solution ? Et comment ?

Où faut-il prélever ? En surface pour récupérer les gouttes non solubles ?

Les élèves réfléchissent et proposent leur méthodologie. A la fin de la séance, l'ensemble des résultats des élèves et le mode opératoire réalisé pour effectuer les solutions A et B sont fournis. Ces résultats doivent être commentés et critiqués sur le compte rendu.

Perte d'échantillon

On peut remarquer que sur le chromatogramme de la solution A, seuls deux pics apparaissent : toluène et o-xylène. Le benzène, composé très volatil, a disparu au cours des différentes manipulations. A la fin de la séance, nous indiquons aux élèves les composés qui étaient présents à l'état initial dans leur solution. Ce résultat les met en garde sur ce type de difficulté. Nous leur indiquons également que les polluants se trouvent par familles et que la présence d'un seul des composés (par exemple toluène seul) lors d'une analyse est très rare et sous-entend, dans la majorité des cas, la présence de benzène en plus faible concentration. Lorsque l'on recherche des produits, il faut donc travailler par famille et trouver une technique qui puisse au moins en révéler un.

Interférences

La réponse du tube colorimétrique diesel est positive dans le cas de la solution A. Ceci est dû à une interférence provoquée par les hydrocarbures aromatiques sur le tube réactif diesel. Cette interférence est signalée par le fabricant. Cette étape montre aux élèves qu'il faut savoir noter l'ensemble des observations effectuées pendant l'analyse. Dans ce cas, une attention particulière est demandée aux élèves dans le relevé de la valeur marquée sur le tube. Les réponses provoquées par des produits qui interfèrent sont

souvent de couleurs atténuées, par rapport à la réponse du produit incriminé. A noter que dans le cas de cette manipulation, les tubes colorimétriques utilisés ont le même réactif pour déceler des BTEX ou hydrocarbures aliphatiques. C'est l'étude approfondie de la notice située dans la boîte de tubes réactifs qui nous l'indique et non la notice générale de la mallette. Il est donc important encore une fois d'étudier avant chaque campagne d'analyse le choix des outils les plus appropriés.

Problème de contamination

La figure 5 représente le chromatogramme d'une injection à blanc. Ce dernier ne doit pas contenir d'hydrocarbure. On peut remarquer qu'il existe des pics caractéristiques des hydrocarbures. Ces derniers proviennent de contamination due à un mauvais nettoyage de la seringue ou du matériel mis à disposition des élèves. Il est montré ainsi l'importance d'un travail soigneux et de la vérification régulière du matériel afin de s'affranchir de ce genre de doute. Une injection dans ces conditions de la solution A aurait amené un résultat erroné (présence d'hydrocarbure aliphatique dans une solution n'en contenant pas).

Critique des résultats

L'ensemble des remarques précédentes et les questions posées pendant les manipulations demandent aux élèves d'acquiescer un esprit critique.

Coût d'une analyse

L'ensemble du matériel (papier, réactifs, solvant, gaz...) qui a été utilisé pendant la séance doit être recensé par l'élève. Ce dernier devra fournir dans son compte rendu le coût de cette manipulation. Il devra estimer le temps passé, les moyens utilisés...

La rédaction du compte rendu consiste dans une première partie à rendre les résultats sous la forme d'un procès verbal d'analyse, puis dans une deuxième partie nous demandons aux élèves d'effectuer un travail de réflexion sur des situations qu'ils seront susceptibles de rencontrer dans leur vie professionnelle.

Exemple d'une situation

Je suis sur le terrain et viens d'obtenir les résultats d'analyse du tableau I, colonne (analyse sur site). J'envoie mes solutions à analyser dans un laboratoire agréé afin qu'il confirme la présence des deux composés dans mes échantillons. Le laboratoire m'indique l'absence d'hydrocarbure dans la solution A, et leur présence dans la solution B. Que dois-je en conclure ? Comment puis-je prouver qu'il n'y a pas eu de problèmes dans l'étape de :

- Prélèvement ?

- Conditionnement ?

- Conservation ?

Est-ce seulement la présence d'une autre famille de composés qui m'a donné une réponse incorrecte ?

Par l'utilisation du cours et des différents documents, les élèves doivent pouvoir répondre à ces questions.

Il faut, lors de la campagne d'analyse sur le terrain, prévoir le doublement des échantillons afin de renvoyer l'échantillon au laboratoire si un problème a eu lieu lors du transport.

Dans cette manipulation, on remet aux élèves l'ensemble de la procédure qui décrit les phases de prélèvements, conditionnement et envoi au laboratoire, procédure et rapport qu'ils devront suivre s'ils sont amenés à effectuer ce type de travail. Dans notre cas, l'analyse sur le terrain par des tubes colorimétriques a donné pour les deux échantillons une réponse similaire en hydrocarbure. Les échantillons ont été prélevés et envoyés de la même façon au laboratoire. Une dégradation de la solution (perte des hydrocarbures) aurait dû être identique pour les deux composés. Grâce à un suivi précis et au rapport de toutes les opérations effectuées, il est possible d'envisager dans ce cas que la présence d'hydrocarbure aromatique dans la solution a induit une réponse positive sur le tube d'hydrocarbure. Par ce travail, l'élève est donc sensibilisé aux problèmes d'interférences très fréquents lors d'utilisation de tubes réactifs. Lors d'une campagne sur le terrain, il devra tenir compte de ce problème pour effectuer un choix judicieux des tubes réactifs.

Conclusion

Les objectifs de cette manipulation de travaux pratiques sont :

- d'apprendre aux élèves l'utilisation des techniques colorimétriques,
- de connaître afin d'appréhender au mieux le choix des tubes réactifs,
- d'acquérir un esprit critique vis-à-vis des résultats d'analyses,
- d'optimiser l'envoi des analyses en laboratoire (nombre d'échantillons, nature de l'analyse demandée),
- de comprendre et de réagir face aux résultats des analyses des laboratoires.

Cette manipulation fait partie d'une des quatre manipulations proposées aux élèves qui abordent les thèmes et techniques d'analyses suivants :

- Analyse du Cu, Zn, Mn dans un sol par des réactifs colorimétriques et comparaison à l'analyse de laboratoire (norme X31-102) ;
- Étude de la qualité d'une eau (nitrates, chlorure, pH, conductivités...), à l'aide de réactifs colorimétriques, et recherche de pesticides en utilisant la technique de préparation d'échantillon (SPE), extraction en phase solide

et analyse par chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse (GC-MS) ;

- Analyse de l'eau de ruissellement de la rue Saint-Martin (Paris 2^e) : recherche de plomb, cadmium et zinc, techniques colorimétriques et comparaison par analyse en spectrométrie d'absorption atomique Four, initiation à l'analyse de « trace ».

Les élèves qui suivent cette formation sont donc sensibilisés aux différents problèmes qu'ils peuvent rencontrer dans le cadre de leurs différentes missions.

Remerciements

Nous tenons à remercier tout particulièrement Loïc Fataccioli de la Société Gaudriot. En nous faisant profiter de son expérience professionnelle et en mettant à notre disposition des outils de diagnostic de terrain, il nous aura aidées à rendre cette séance de travaux pratiques la plus proche possible des expérimentations de terrain.

Références

- [1] Fourcade M.-C., *Étude de faisabilité : unité mobile de diagnostics de pollutions. Choix des techniques analytiques permettant d'analyser les polluants hydrocarbonés*, rapport interne, Société Gaudriot (anciennement Geotherma), 1997.
- [2] Dräger Society, *Dräger Liquid-Extraction Method*, notice d'utilisation, 2000.
- [3] Fournion J.-M., David C., Genty C., *Dimeta, Les méthodes d'étalonnages*, enseignement à distance, CNAM, Paris, 1995.
- [4] Dalmeyda V., Fournion J.-M., David C., Genty C., *ChromGaz, Chromatographie en phase gazeuse*, enseignement à distance, CNAM, Paris, 1999.
- [5] Dalmeyda V., David C., La chromatographie en phase gazeuse : le chromatographe, *Méthodes physico-chimiques d'analyse*, production audiovisuel du CNAM, Paris, 2000.
- [6] Supelco, note n° 81, *Monitor BTEX compounds and fuels in water, using solid phase microextraction and capillary GC*, 1995.
- [7] Fourcade M.-C., David C., Travaux pratiques Génie analytique pour l'environnement, *Description des manipulations*, CNAM, Paris, 2002.



M.-C. Morel-Fourcade

Marie-Christine Morel-Fourcade est maître de conférences et Claudine David est ingénieur au Laboratoire de génie analytique du CNAM*, dirigé par le Professeur Christine Pernelle.

* Laboratoire de Génie Analytique, Conservatoire National des Arts et Métiers, 292 rue Saint-Martin, 75141 Paris Cedex 03. E-mails : fourcade@cnam.fr; david@cnam.fr; pernelle@cnam.fr

Complétez votre collection !

Les numéros de 2000, 2001 et 2002 de *L'Actualité Chimique* sont accessibles, dans la limite des stocks disponibles, au prix exceptionnel de :

- **11 euros** (frais de port compris) pour les **numéros spéciaux**
- **9 euros** (frais de port compris) pour les **autres numéros**

Les sommaires des numéros « à rubriques » de 2001 et 2002 et de tous les numéros spéciaux sont accessibles via le site Internet. Les autres sommaires sont consultables dans la base de données.

Commande : Nadine Colliot, SFC, 250 rue Saint-Jacques, 75005 Paris
Tél. : 01 40 46 71 66. Fax : 01 40 46 71 61. E-mail : adhesion@sfc.fr

Offre valable jusqu'au 31 décembre 2003