

Document

Mode de transfert de COV gazeux présents dans les eaux et diffusés dans l'atmosphère

Développement d'un prototype de chaîne de prélèvement (échantillonneur d'eau et enceinte de pulvérisation) pour le suivi en continu des COV

Karim MÉDIMAGH
Guillaume PASCAL
Kevin LEAL
Mehdi VAUDAINÉ
Jean-Louis GASS

EXPLORAIR, Pont-Evêque, France

Dans les milieux confinés ou semi-confinés de type réseaux d'égouts, le dégazage des eaux provoque un transfert partiel des COV de la phase liquide vers la phase gaz, avec comme conséquence des zones de confinement de gaz potentiellement toxiques ou explosives.

Explorair, dont les compétences métrologiques sont reconnues, a eu l'idée de développer une chaîne de prélèvement comportant un échantillonneur d'eau en mode semi-continu, une enceinte de pulvérisation permettant de dégazer cette eau par création d'une dépression et une montée en température : les gaz ainsi recueillis sont ensuite analysés par GC/MS (chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse) sur site.

La qualification et la quantification du mélange gazeux du ciel d'égout, qui correspond à la partie supérieure en phase gazeuse de la canalisation au point considéré, sont un problème majeur étant donnée la complexité de la matrice à analyser ; il s'agit en effet d'identifier la source d'une molécule qui peut provenir de l'air ambiant ou de l'eau chargée.

Il est ainsi possible de conjuguer des mesures dans le ciel d'égout plus traditionnelles, avec des mesures directes dans la phase liquide ; l'avantage est la rapidité de l'obtention des résultats quand les mesures sont réalisées sur site.

Cela permet d'alerter un personnel exposé, de déclencher une alarme quand les eaux sont anormalement chargées, d'assurer une traçabilité prometteuse dans le cas où des solvants sont mesurés dans le ciel gazeux et non dans l'eau chargée.

1. Présentation de la société et du projet

Explorair est reconnue dans le domaine de l'analyse, en quasi-temps réel et sur site, des gaz, odeurs, Composés Organiques Volatils (COV), émis en cheminée ou présents à l'état diffus dans l'air : elle est pionnière dans ce domaine par les moyens de mesure mis en œuvre (couplage chromatographie – spectrométrie de masse), qui sont des détecteurs très sensibles, généralement exclusivement cantonnés à la paillasse des laboratoires d'analyse. Cette technique analytique a été « durcie » pour fonctionner dans les différents milieux industriels après plusieurs années de développement.

Explorair a souhaité étendre son champ de compétence et d'expertise vers la phase aqueuse, tout en suivant toujours le même fil conducteur : analyse sur site et résultats obtenus en quasi-temps réel. C'est ainsi qu'un projet a été déposé et retenu dans le cadre de l'appel à projet « Innov'r », sous le thème « mesure et évaluation

environnementale, systèmes intelligents de détection, mesure et contrôle ».

Un prototype a été mis au point en laboratoire :

- un échantillonneur d'eau prélève un volume d'eau fixe et reproductible, et de plus, représentatif si l'eau provient d'un flux canalisé ;
- cet échantillon d'eau est transféré dans une enceinte de volume connu et invariable, puis est soumis à des conditions définies (pression et température), qui favorisent le transfert des COV ;
- la phase gaz est analysée, les COV sont séparés (chromatographie), identifiés (spectrométrie) et quantifiés ;
- l'enceinte analytique subit un traitement approprié qui la rend apte à accueillir l'échantillon d'eau suivant ; cette aptitude est vérifiée par analyse avant l'admission.

Chaque paramètre a été optimisé : volume d'eau adapté à celui de l'enceinte de pulvérisation, représentativité de l'échantillon d'eau, conditions qui favorisent le plus efficacement le transfert des COV vers la phase gaz, enfin et surtout nettoyage de surface de l'enceinte après analyse.

Puis une campagne de mesure sur site a permis de dégager les points suivants :

- le prélèvement dans un flux continu d'eau (rejet canalisé), éventuellement éloigné de plusieurs dizaines de mètres de notre échantillonneur, est maîtrisable ;
- l'analyse de la phase gaz (GC-MS) peut être effectuée en quelques minutes (environ 4 mn), mais la procédure complète d'un échantillon inclut 2 analyses, un temps de purge puis un blanc d'analyse. Au total, l'analyse

complète d'un échantillon nécessite aujourd'hui environ 15 mn, durée qui peut facilement être optimisée ;

- une automatisation de l'échantillonneur est tout à fait envisageable.

Un grand acteur de la pétrochimie a manifesté de l'intérêt pour cette approche (étude de brevetabilité) car elle permet d'analyser, quasi en temps réel et sur site, des effluents d'eau chargée.

2. Présentation des appareils de mesure

Explorair possède 4 micro-chromatographes (μ GC) permettant de réaliser l'analyse d'un mélange complexe en moins de trois minutes. Les 4 appareils sont dotés de 2 à 4 colonnes différentes, fonctionnant en parallèle à partir d'une même prise d'échantillon, ce qui permet un balayage complet des différents composés du gaz analysé. Chaque colonne possède son propre détecteur.

Deux des quatre μ GC sont, de plus, équipés d'une interface spécifique permettant le couplage à un spectromètre de masse. Un détecteur de ce type, situé en aval du micro-GC, ajoute la possibilité d'identifier de façon certaine les composés séparés préalablement par la colonne, et améliore la sensibilité d'analyse. Ainsi, ce couplage associe deux détecteurs reposant sur des principes analytiques complètement différents et fonctionnant à partir d'une même prise d'échantillon.

Les domaines d'application d'un tel appareil sont multiples comme, par exemple, l'analyse de rejets industriels des gaz issus des thermo-dégradations. Il permet l'analyse des COV les plus légers, jusqu'à C8-C10. Les limites de détection sont d'environ 1ppm par composé.

3. Vers un prototype de chaîne de prélèvement à terme automatisable

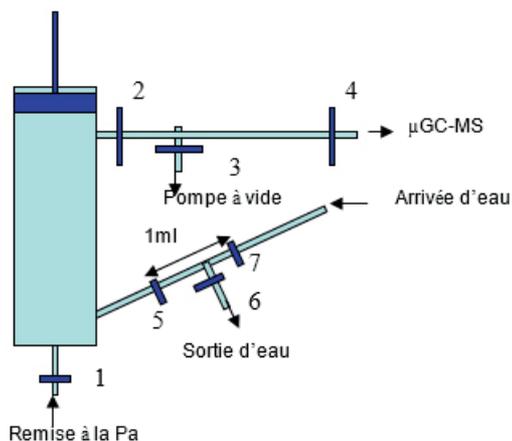


Figure 1. Schéma de principe.



Figure 2. Prototype.

Un échantillon d'eau représentatif

Un volume « calibré » (environ 1 ml, entre les points 5 et 7) est parcouru en permanence par l'eau chargée en COV. Ce débit est assuré par une pompe péristaltique.

Une enceinte de pulvérisation

Ce volume d'eau est injecté dans une enceinte préalablement mise sous vide, dont la température est maintenue constante à 45 °C ; une fois l'équilibre trouvé, la pression est alors d'environ 170 mbars.

Les chaînes analytiques GC-MS imposent que la pression de cette phase gaz soit voisine de la pression atmosphérique, il convient par conséquent de laisser pénétrer rapidement l'air ambiant.

La pulvérisation de l'échantillon d'eau a inmanquablement « souillé » les parois intérieures de l'enceinte, qui sont nettoyées par la manœuvre d'un piston, dont le diamètre a été soigneusement ajusté au diamètre intérieur de l'enceinte. Le piston est ensuite remonté et bloqué à son niveau initial, et l'enceinte est soumise au vide d'une pompe à palettes classique. Le retour à la pression ambiante par introduction volontaire du volume d'air nécessaire autorise le contrôle de l'état de l'enceinte avec une analyse qui donne le niveau du « blanc » avant l'introduction de l'échantillon d'eau suivant.

4. Quelques résultats

4.1. Intérêt de la mise sous vide de l'enceinte de pulvérisation (essais en labo)

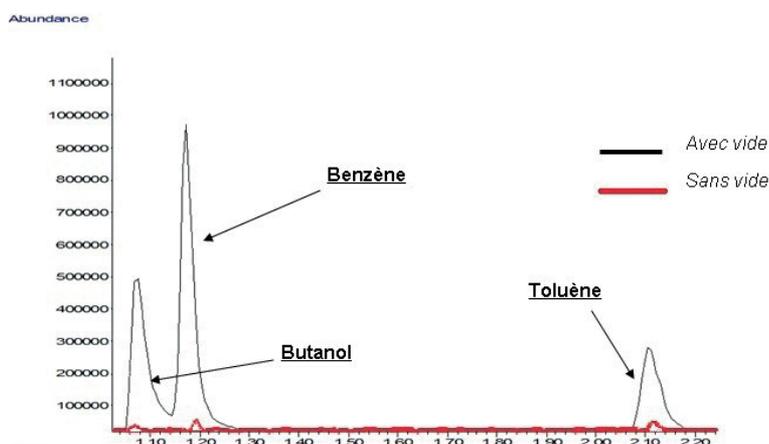


Figure 3. Intérêt de la mise sous vide de l'enceinte de pulvérisation (essais en labo).

La figure 3 illustre l'effet de l'injection d'un échantillon d'eau « polluée volontairement » dans une enceinte préalablement mise sous vide : la pulvérisation en fines gouttelettes décuple l'échange liquide-gaz.

Le même échantillon d'eau introduit dans l'enceinte, à la pression atmosphérique ambiante, ne provoque pas la dispersion en fines gouttelettes, ce qui a pour conséquence un échange liquide-gaz très dégradé, ce que traduit le signal analytique très proche de la ligne de base.

4.2. Corrélation entre les prélèvements gazeux et eau (sur site)

Cette intervention visait un suivi en parallèle de la phase gazeuse et de la phase liquide d'un égout situé sur la commune de Vénissieux, au niveau du poste de prélèvement du Laquay, grâce au partenariat mis en place avec le Grand Lyon dans le cadre du projet Innov'r.

Deux objectifs avaient été fixés : le premier, de valider le prototype en utilisation réelle, et le second, de fournir au Grand Lyon quelques données supplémentaires, notamment sur l'aspect de l'exposition professionnelle des salariés intervenant dans les réseaux d'égout.

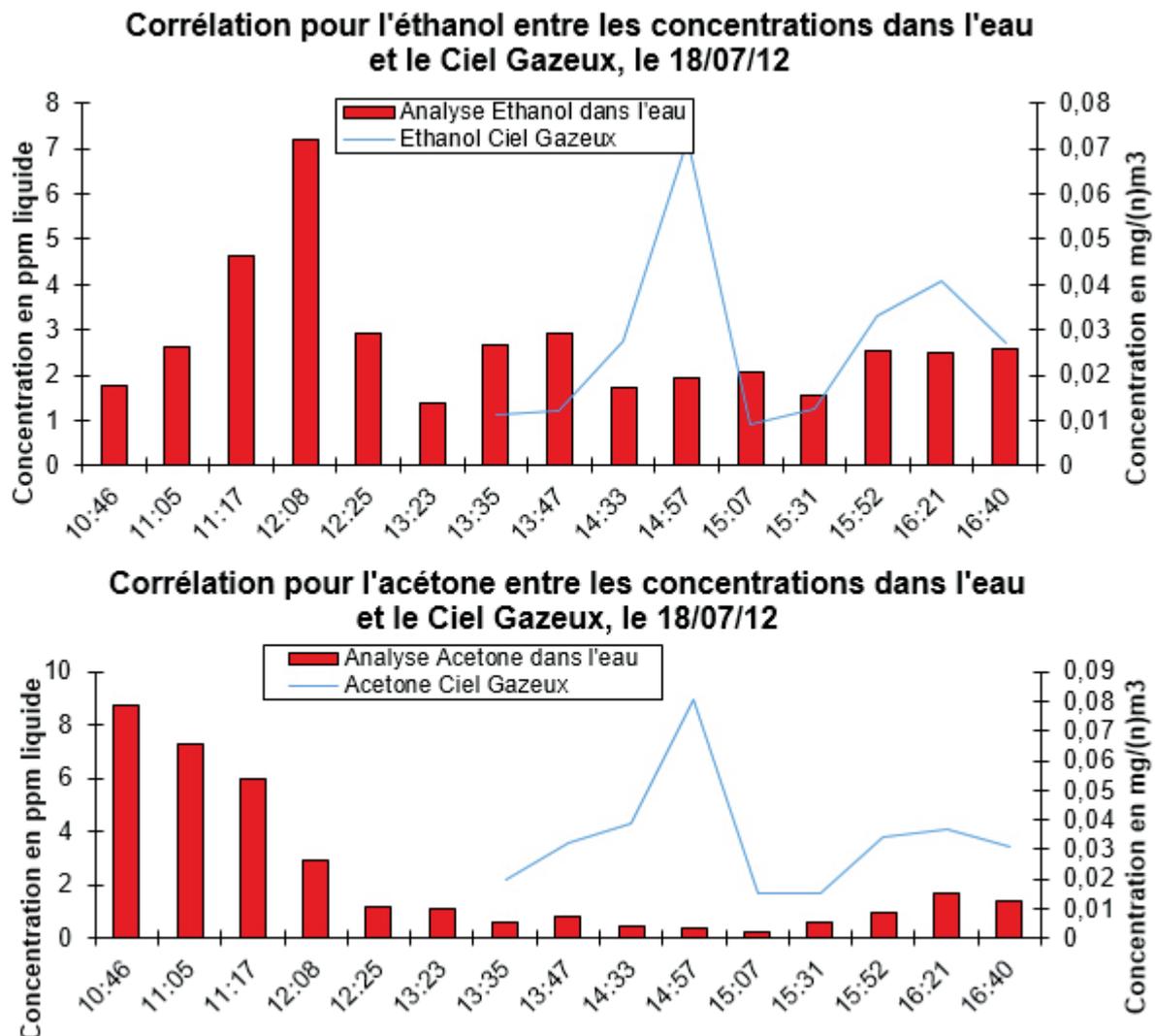


Figure 4. Corrélations pour l'éthanol et l'acétone.

La ventilation du ciel d'égout est naturelle et donc plus ou moins dépendante des vents. Les « bouffées » de concentration en éthanol et en acétone dans le ciel gazeux sont la signature d'une source qui ne provient pas de l'eau chargée.

Le ciel gazeux comporte essentiellement des alcanes lourds et, de façon marginale, le dichlorométhane et le trichlorométhane.

La prise en main de l'appareil a été relativement facile, avec l'absence de panne durant les deux jours de mesures.

Les analyses d'eau ne font apparaître que de l'acétone et de l'éthanol, COV que nous avons retrouvés au niveau de la voûte. Les autres composés analysés dans le ciel gazeux n'ont pas été détectés dans l'eau : certains composés comme les alcanes lourds ne sont pas analysables par μ GC-MS. Les COV peu miscibles dans l'eau, comme le trichlorométhane ou le xylène, ont dégazé, et leur concentration résiduelle est en dessous de la limite de détection. *A contrario*, on retrouve de l'acétone et de l'éthanol.

Conclusion générale

Le prototype développé permet à ce jour d'avoir une identification prometteuse des COV dissous dans une matrice aqueuse. Le protocole permet d'avoir une prise d'échantillon liquide, dont le volume est parfaitement défini et reproductible. Cet échantillon peut être prélevé en un point éloigné géographiquement.

Une analyse qualitative et quantitative nécessite aujourd'hui 15 minutes, temps qui peut encore être réduit. L'automatisation du prototype serait possible car elle porterait sur des vannes, la montée et descente d'un piston, le contrôle de température et de pression. Cette automatisation ouvrirait des perspectives de campagnes d'analyses sur de longues périodes.

Un certain nombre de droites d'étalonnage spécifiques à chaque COV ont été établies, et ce travail doit être poursuivi.

Enfin, la collaboration avec le Grand Lyon est un point de satisfaction car elle a permis d'utiliser les réseaux d'égout comme site expérimental, permettant ainsi une première dans le domaine de l'analyse de COV.

Références

- Belau E, Grote C, Spiekermann M, Levsen K. (2001). An improved automatic analyzer for organic compounds in water based on headspace solid-phase microextraction (SPME) coupled to gas chromatography. *Field Analytical Chemistry & Technology*, n° 5, p. 37-49, doi: 10.1002/fact.1004
- Cheng X, Peterkin E, Narangajavana K. (2007). Wastewater Analysis for Volatile Organic Sulfides Using Purge-and-Trap with Gas Chromatography/Mass Spectrometry. *Water Environment Research*, vol. 79, n° 4, April, p. 442-446.
- Langenfeld JJ, Hawthorne SB, Miller DJ. (1996). Quantitative Analysis of Fuel-Related Hydrocarbons in Surface Water And Wastewater Samples By Solid Phase Microextraction, *Anal. Chem*, n° 68 (1), p. 144-55.
- Lesage S, Brown S. (1994). Dynamic headspace analysis of volatile organic solvents in water Analytical Chemistry, n° 66(4), p. 572-575.
- Liu HW *et al.* (2010). Process sampling module coupled with purge and trap-GC-FID for in situ auto-monitoring of volatile organic compounds in wastewater. *Talanta*, Jul 15, n° 82(2), p. 864-865.
- Pawliszyn J. (1997). *Solid Phase Microextraction : Theory and Practice*, Wiley-VCH, New York, p. 193-204.
- Rybacki D. (1991). Analyse en continu des Composés Organiques Volatils (COV) dans les eaux. Techniques sciences méthodes, *Génie urbain, génie rural*, 1991, n° 5, p. 237-240.