Évaluation des performances d'un appareil de dosage des composés organohalogénés par microcoulométrie et comparaison avec la technique chromatographique

Evaluation of the performance of an organohalogenated compound measurement device using microcoulometry and comparison with gas chromatography

A.-S. Allonier ⁽¹⁾

(1) EDF, Direction des Etudes et Recherches, Département Environnement, 6 quai Watier, 78401 Chatou Cedex, France.

Résumé. – Dans le cadre d'études sur la chloration des circuits de refroidissement des centrales nucléaires, des essais ont été réalisés au laboratoire sur un appareil de dosage par microcoulométrie. Ils ont permis d'évaluer ses performances (pourcentage de recouvrement, domaine de linéarité, limites de détection) pour la mesure des composés organiques halogénés extractibles (EOX) et purgeables (POX) en utilisant différents trihalométhanes dilués respectivement dans de l'hexane et dans de l'eau déminéralisée. Dans ces conditions ce mode de dosage est juste et précis, les limites de détection sont relativement faibles. Une comparaison entre les résultats d'analyse de trihalométhanes contenus dans des échantillons d'eau de mer faiblement chlorée, obtenus par chromatographie en phase gazeuse (méthode séparative) et microcoulométrie (méthode globale) a été réalisée. Cette comparaison s'est révélée très décevante pour la microcoulométrie aux niveaux de concentration en composés organohalogénés étudiés. La microcoulométrie en mode POX ou EOX n'est pas adaptée à la mesure quantitative de THM à bas niveau (< 30 µg/l) en eau de mer.

Mots clés. – Chloration, Eau de mer, Microcoulométrie, Chromatographie en phase gazeuse.

Abstract. – In the framework of studies on chlorination of nuclear power plant cooling systems, laboratory tests were performed on a microcoulometric device. Its performance (yield, linear range, detection thresholds) in measuring extractable organic and purgeable

halogenated compounds (EOX and POX) was evaluated with several trihalomethanes diluted respectively in hexane and demineralized water. This measurement technique, under these conditions, is accurate and precise and the detection thresholds are low. Trihalomethanes in sea water were measured using both gas chromatography and microcoulometry. This comparison on field samples shows that the microcoulometry technique is unreliable for measurement of trihalomethanes in low concentrations ($< 30 \mu\text{g/l}$) in sea water.

Key words. – Chlorination, Sea water, Microcoulometry, Gas chromatography.

1 INTRODUCTION

Pour assurer leur besoin en eau de refroidissement, les centrales thermiques installées sur le littoral marin utilisent l'eau de mer. Chaque tranche nucléaire de 900 MW ou 1 300 MW prélève un débit d'eau de 40 à $45 \text{ m}^3/\text{s}$; cette eau est restituée au milieu littoral échauffée de 10°C à 15°C lorsque la centrale est à pleine charge. Afin de garantir la disponibilité de la source froide, il convient d'éviter le développement excessif d'organismes fixés sur les parois des canalisations dans lesquelles circule l'eau de mer. Ces organismes indésirables, que les industriels appellent «salissures biologiques», peuvent en effet nuire au bon fonctionnement des centrales et, lorsqu'ils se détachent, ils peuvent colmater les échangeurs thermiques.

Diverses méthodes sont mises en œuvre pour lutter contre les salissures biologiques (Morizur, 1985), parmi celles-ci, le traitement chimique le plus couramment utilisé est la chloration. La chloration continue à faible

dose, du printemps à l'automne, a ainsi été adoptée par EDF pour traiter l'eau de refroidissement des centrales à flamme ou nucléaires situées en bord de mer. Ce procédé utilisé depuis environ 80 ans, offre des avantages sur le plan de l'efficacité, du coût et de l'acceptabilité environnementale, par rapport à d'autres traitements chimiques. L'agent chloré utilisé est l'hypochlorite de sodium, dont la production est effectuée sur le site même par électrolyse de l'eau de mer. Les produits oxydants générés par la chloration de l'eau de mer, principalement l'acide hypobromeux, disparaissent rapidement dans les parages du rejet d'eau traitée (Khalanski & Lutz, 1987).

La découverte dans les eaux potables chlorées de certains composés organiques halogénés comme les trihalométhanes (THM) a toutefois posé la question d'un risque sanitaire à long terme (Rook, 1974). En eau douce, le chloroforme est le plus abondant des THM; en eau de mer c'est le bromoforme qui domine, il représente plus de 90% du total des

THM (Helz & Hsu, 1978) (Abarnou, 1979) (Jenner *et al.*, 1997).

La méthode classiquement utilisée pour l'analyse de ces composés est une méthode séparative : la chromatographie en phase gazeuse (CPG). Différentes méthodes de préparation des échantillons sont proposées : extraction liquide/liquide par un solvant organique (Rook, 1974) (Norin & Renberg, 1980), espace de tête statique ou headspace (Wylie, 1988), espace de tête dynamique ou purge and trap (Mosesman *et al.*, 1988). La CPG offre l'avantage d'un dosage quantitatif à très basses concentrations (de l'ordre de 0,1 µg/l) mais elle ne s'applique qu'aux composés pour lesquels nous disposons d'étalons.

Une autre méthode de dosage des organohalogénés dans les eaux naturelles fait appel à la microcoulométrie qui permet de doser le chlore et le brome organiques, c'est une méthode d'analyse globale. Cette technique a été utilisée par exemple pour des analyses d'eaux usées et d'effluents industriels tels que les effluents d'usine de blanchiment de pâte à papier (Ahnas *et al.*, 1994) (Craig *et al.*, 1990). Elle a également donné de bons résultats lors d'analyses d'eau déminéralisée dopée ou d'eaux de rivière relativement propres, possédant une turbidité très faible (Pruskin *et al.*, 1990).

Dans le cadre d'études sur la chloration des circuits de centrales thermiques, un appareil d'analyse par microcoulométrie des organohalogénés chlorés et bromés ECS 1600, fabriqué par EUROGLASS aux Pays-Bas, a

été utilisé pour doser de façon globale les EOX (fraction extractible) et POX (fraction volatile) dans les eaux de mer. Les essais de validation en mode EOX et POX du microcoulomètre ont été effectués pour répondre aux problèmes suivants :

- évaluation du pourcentage de recouvrement délivré par l'appareil suivant le composé analysé (coefficient des droites d'étalonnage) ;

- évaluation du domaine de linéarité du dosage ;

- comparaison des résultats avec une analyse des THM par chromatographie en phase gazeuse par la méthode de l'espace de tête statique ou « head space » sur des échantillons d'eau de mer faiblement chlorée, entre 0 et 1 mg/l, par de l'hypochlorite de sodium.

2 MATÉRIEL ET MÉTHODE

2.1 Description du système analytique

2.1.1 Microcoulomètre

Le principe du dosage microcoulométrique consiste en la mesure d'une différence de potentiel dans la cellule de titration par deux paires d'électrodes, l'une servant à titrer les halogénures et l'autre à détecter le point final de la mesure.

Les échantillons ne peuvent être analysés directement par microcoulométrie, car les concentrations à mesurer sont très faibles et l'eau de mer contient de grandes quantités d'halo-

Fig. 1. — Schéma de l'appareil ECS 1600.
Fig. 1. — Diagram of the ECS 1600 device.

génures inorganiques (Cl^- , Br^-) regroupés sous l'appellation HX, qui interfèrent dans le dosage. Un prétraitement des échantillons est donc nécessaire suivant le mode employé (EOX ou POX) afin d'isoler les organohalogénés. Le microcoulomètre est constitué de trois parties (voir fig. 1) : les modules (EOX ou POX) d'introduction des échantillons, la partie principale qui permet l'acheminement des échantillons via le four et l'épurateur vers la cellule de titration, et l'unité

centrale (logiciel EDC) qui reçoit et convertit les données.

Après prétraitement, l'échantillon est introduit sous sa forme liquide ou gazeuse dans un four (800 à 1 000 °C selon les modes).

La méthode de mesure est ensuite la même pour chaque mode :

- une combustion produit divers gaz dont HX et H_2O ;
- les gaz de combustion entraînés par des gaz vecteurs (O_2 et Ar)

traversent un épurateur rempli d'acide sulfurique (scrubber) qui les purifie : il ne reste plus que HX ;

— HX est véhiculé jusqu'à la cellule de titration, où le dosage par microcoulométrie est effectué.

Le prétraitement pour les EOX s'effectue par une extraction liquide-liquide de 500 ml d'échantillon en milieu basique puis acide avec un solvant organique ayant de bonnes propriétés de combustion, en général l'hexane ou le pentane. Les concentrations en EOX étant généralement très faibles, il est donc nécessaire de les concentrer. Cette opération se fait d'abord à l'aide d'un évaporateur rotatif puis par une évaporation plus douce sous courant d'azote. L'extrait généralement concentré 500 fois est ensuite injecté progressivement dans le four.

Pour les POX, un échantillon de 100 ml d'eau, maintenu à 60 °C, est purgé pendant 15 minutes par le l'argon, ce gaz étant ensuite entraîné dans le four par l'oxygène.

2.1.2 Chromatographie en phase gazeuse

La technique utilisée est une analyse en chromatographie en phase gazeuse de l'espace de tête statique ou head space.

Matériel utilisé

Chromatographe Hewlett Packard 5890 série 2, avec détecteur à capacité d'électrons au nickel 63.

Les conditions thermiques sont : injecteur à 200 °C, colonne à 50 °C, détecteur à 220 °C.

Mode opératoire

Immédiatement après le prélèvement, on introduit 40 ml d'échantillon d'eau à analyser dans un flacon de type pénicilline de 50 ml. Le flacon rempli est bouché avec un septum, puis scellé par une capsule en aluminium. Après une période de stabilisation dans un réfrigérateur d'environ 24 heures le flacon est conservé au congélateur (– 18 °C) jusqu'au dosage.

Au moment du dosage, le flacon est placé dans un bain-marie à 30 °C et agité à plusieurs reprises. Un équilibre s'établit entre la phase gazeuse (air) et la phase liquide (eau). Les composés haloformes recherchés sont volatils et, à température donnée, ils se partagent entre la phase liquide et la phase gazeuse. Lorsque l'équilibre est atteint, un volume d'air du flacon, variant de 30 à 500 µl, prélevé au travers du septum à la seringue, est injecté dans le chromatographe.

2.2 Préparation des solutions

2.2.1 Solutions étalon de chloroforme et bromoforme pour l'analyse en mode EOX

Ces solutions ont été réalisées par introduction de chloroforme ou de bromoforme dans un solvant apolaire composé d'hexane et d'hexadécane (90/10) afin d'améliorer la combustion. Les gammes couvertes pour le bromoforme et le chloroforme sont respectivement de 5,65 à 188,4 mg Cl/I (mg d'équivalent chlore par litre) et de 6,5 à 915,2 mg Cl/I.

Ces solutions sont conservées au réfrigérateur dans des flacons munis de septums sertis.

2.2.2 Solutions étalon de dibromochlorométhane, chloroforme et bromoforme pour l'analyse en mode POX

— Diverses quantités d'une solution de dibromochlorométhane diluée dans du méthanol sont injectées dans 100 ml d'eau déminéralisée avant l'analyse. La gamme couverte est de 10,2 à 511 $\mu\text{g Cl/l}$ (μg d'équivalent Chlore par litre).

— Les solutions de chloroforme et bromoforme ont été réalisées au laboratoire par introduction de soluté dans un solvant polaire composé de méthanol. Diverses quantités de ces solutions sont injectées directement dans 100 ml d'eau déminéralisée avant l'analyse en mode POX. Les gammes couvertes sont de 13,24 à 794,31 $\mu\text{g Cl/l}$ pour le chloroforme et de 12,14 à 728,40 $\mu\text{g Cl/l}$ pour le bromoforme.

Ces solutions sont également conservées au réfrigérateur dans des flacons munis de septums sertis.

2.3 Prélèvements des échantillons d'eau de mer chlorée

Deux séries d'échantillonnage ont été effectuées sur deux CNPE (Centre Nucléaire de Production d'Électricité) à Gravelines et Penly en février et janvier 1996 (hors période de chloration) et six séries d'échantillonnages

entre mars et octobre 1996 (pendant la période de chloration). Les prélèvements ont été effectués en plusieurs points des circuits d'eau de refroidissement : dans le canal d'amenée, dans les stations d'électrochloration et aux déversoirs de rejet des différentes tranches.

L'eau est prélevée en surface par immersion d'une cage en acier inox contenant des flacons de prélèvements. Pour le dosage des POX, EOX et THM, des bouteilles en verre ont été utilisées afin d'éviter les contaminations dues à l'utilisation de matières plastiques.

De l'eau est prélevée à la sortie de la cellule de chloration au niveau de la bache de stockage dans un flacon en polyéthylène entouré d'un papier d'aluminium afin de mesurer le chlore libre qui est à ce point équivalent au chlore injecté.

Au niveau du canal d'amenée et des déversoirs de rejet des tranches, on prélève des échantillons d'eau pour les dosages des trihalométhanes (flacon de type pénicilline de 50 ml, muni de septum et serti après prélèvement), des produits halogénés extractibles EOX (flacon de 1 litre en verre fumé) et volatils POX (flacon de 100 ml munis de septum).

Tous les flacons sont conservés à l'obscurité et transportés dans une glacière jusqu'au laboratoire. Ils sont ensuite stockés au réfrigérateur à 4 °C et analysés dans les 24 ou 48 h.

Au total, 19 points ont été échantillonnés à la centrale de Gravelines et 10 points à celle de Penly.

3 RÉSULTATS

3.1 Évaluation de la réponse du microcoulomètre en EOX pour le dosage du chloroforme et du bromoforme

L'évaluation des performances du microcoulomètre en mode EOX a été effectuée sur des solutions d'étalons dans l'hexane ne nécessitant pas de prétraitement. On procède alors par injection directe de la solution à mesurer.

Pour le chloroforme, les pourcentages de recouvrement (ou rendement) égal au rapport $\frac{C_m}{C_i}$ (avec C_m concentration mesurée et C_i concentration injectée) varient de 90 à 107% (tableau I). On peut donc tracer la courbe $C_m = f(C_i)$ de façon satisfaisante sur la totalité du domaine étudié (fig. 2). Le coefficient de corrélation est de 0,9986. La pente de la droite

de régression donne un rendement moyen de 102%.

Pour le bromoforme, les pourcentages de recouvrement varient de 88% à 104% (tableau II). On peut tracer la courbe $C_m = f(C_i)$ sur la totalité du domaine étudié (fig. 3). Le coefficient de corrélation est de 0,9967. La pente de la droite de régression donne un rendement moyen de 97%. Pour le chloroforme et le bromoforme, le domaine étudié correspond à la zone de linéarité.

Le bromoforme et le chloroforme en injection directe peuvent donc être dosés de façon convenable par microcoulométrie en mode EOX. Le pourcentage de recouvrement de ces deux composés est proche de 100%. Les concentrations sont précises à environ 10% sur la gamme étudiée (valeur intrinsèque déterminée par l'écart type de répétabilité sur 10 mesures). L'estimation des concentrations à par-

Tableau I. – Moyenne, intervalle de confiance et rendement des mesures sur 10 solutions de concentrations différentes en chloroforme (mode EOX).

Table I. – Average, confidence interval, and yield of measurements for 10 solutions at different concentrations of chloroform (EOX mode).

Echantillon	Chloroforme		
Concentration injectée (en mg Cl/l)	Concentration moyenne mesurée* (en mg Cl/l)	Intervalle de confiance à 95 %	Rendement (%)
0,00	0,00	0,45	—
915,20	946,1	4	103
457,60	447,9	6	98
228,80	229,1	2	100
108,16	116,0	0,1	107,3
52,00	54,0	8	104
29,12	29,3	0,6	100,6
16,64	14,9	1	90
6,50	6,3	0,3	98,4

* Correspond à la moyenne sur 3 mesures.

Fig. 2. – Courbe d'étalonnage de chloroforme à partir des moyennes à 10 concentrations (mode EOX).

Fig. 2. – Calibration curve of chloroform from the averages of 10 concentrations (EOX mode).

Tableau II. – Moyenne, intervalle de confiance et rendement des mesures sur 10 solutions de concentrations différentes en bromoforme (mode EOX).

Table II. – Average, confidence interval, and yield of measurements for 10 solutions at different concentrations of bromoform (EOX mode).

Echantillon	Bromoforme		Rendement (%)
Concentration injectée (en mg Cl/I)	Concentration moyenne mesurée (en mg Cl/I)*	Intervalle de confiance à 95 %	
0,00	0,01	0,01	—
188,40	186,7	2	99
94,20	82,9	1	88
37,68	35,3	1	94
18,84	17,3	1	92
9,42	8,3	1	88
5,65	5,8	0,4	104,1

* Correspond à la moyenne sur 3 mesures.

tir de la droite d'étalonnage donne une valeur proche de la concentration réelle et celle-ci se trouve bien dans l'intervalle de confiance à 95 % de la concentration estimée.

Les résultats de ce dosage sont relativement justes et précis sur l'intervalle de concentration étudié. Les limites de détection déterminées selon

la norme NFX20-300 sont environ de 1 mg Cl/I pour le chloroforme et de 2 mg Cl/I pour le bromoforme. Cela correspond donc pour un échantillon réel, ayant subi un prétraitement et ayant été concentré 500 fois, à des limites de détection théoriques de 2 µg Cl/I pour le chloroforme et 4 µg Cl/I pour le bromoforme.

Fig. 3. – Courbe d'étalonnage de bromoforme à partir des moyennes à 10 concentrations différentes (mode EOX).

Fig. 3. – Calibration curve of bromoform from the averages of 10 concentrations (EOX mode).

3.2 Evaluation de la réponse du microcoulomètre en POX pour le dibromochlorométhane, le chloroforme et le bromoforme

Les solutions étalons diluées dans de l'eau déminéralisée ont subi le prétraitement en mode POX lors de l'évaluation de la réponse du microcoulomètre en mode POX.

Pour le dibromochlorométhane, les pourcentages de recouvrement varient entre 78 et 58 % (tableau III), le rendement paraissant plus faible pour les concentrations les plus élevées. Il est possible de tracer une droite $C_m = f(C_i)$ de façon assez satisfaisante ($R^2 = 0,995$) (fig. 4). Le rendement moyen selon la pente de la droite de régression est de 61 %.

Pour le chloroforme, les pourcentages de recouvrement (ou rendement) varient entre 86 et 93 % (tableau IV). On peut tracer la courbe $C_m = f(C_i)$ de façon satisfaisante. Le coefficient de corrélation est de 0,999 (fig. 5). Sur la gamme étudiée, le ren-

dement est de 93 % selon la pente de la droite de régression.

Pour le bromoforme, en revanche, les pourcentages de recouvrement sont plus faibles et se situent entre 45 et 60 % (tableau V), les rendements paraissant meilleurs pour les fortes concentrations. On peut tracer la courbe $C_m = f(C_i)$ de façon satisfaisante. Le coefficient de corrélation est de 0,999 (fig. 6). La pente de la droite implique un rendement de 57 % sur l'ensemble de la gamme étudiée.

Il existe une corrélation négative entre le nombre d'atomes de brome dans une molécule et le rendement du dosage en POX (fig. 7). Des résultats comparables ont été obtenus par L. Duvivier (1993) et R. Sorell (1984) travaillant tous deux sur un appareil de marque Dohrmann, à une autre température de purge, ce qui peut expliquer les différences existant entre les rendements. En fait, cela est peut-être à mettre en parallèle avec la solubilité des différents composés dans l'eau : 3,19 mg/l

Tableau III. – Moyenne, intervalle de confiance et rendement des mesures sur 9 solutions de concentrations différentes en dibromochlorométhane (mode POX).

Table III. – Average, confidence interval, and yield of measurements for 10 solutions at different concentrations of dibromochloromethane (EOX mode).

Echantillon	Dibromochlorométhane		Rendement %
Concentration injectée (en µg Cl/l)	Concentration moyenne mesurée (en µg Cl/l)*	Intervalle de confiance à 95 %	
0,00	0,0	0,1	–
10,21	7,9	1	78
51,06	35,1	3	69
102,12	60,1	3	59
153,17	92,7	3	60
204,23	132,0	3	65
306,35	196,3	10	64
408,46	256,7	1	63
510,58	296,7	3	58

* Correspond à la moyenne sur 3 mesures.

Fig. 4. – Courbe d'étalonnage de dibromochlorométhane à partir des moyennes à 9 concentrations différentes (mode POX).

Fig. 4. – Calibration curve of dibromochloromethane from the averages of 9 concentrations (POX mode).

à 30 °C pour le bromoforme contre 9,30 mg/L à 25 °C pour le chloroforme et leur point d'ébullition : 140 °C pour le bromoforme, 120 °C pour le dibromochlorométhane et 61 °C pour le chloroforme.

Les mesures en mode POX sont précises à environ 10% sur la totalité des gammes étudiées (valeur déterminée par l'écart type de répétabilité sur 10 mesures). L'estimation des concentrations à partir de la droite

Tableau IV. – Moyenne, intervalle de confiance et rendement des mesures sur 8 solutions de concentrations différentes en chloroforme (mode POX).

Table IV. – Average, confidence interval and yield of measurements for 8 solutions at different concentrations of chloroform (POX mode).

Echantillon	Chloroforme		
Concentration injectée (en $\mu\text{g Cl/l}$)	Concentration moyenne mesurée (en $\mu\text{g Cl/l}$)*	Intervalle de confiance à 95 %	Rendement %
0,00	0,0	0,1	–
13,24	12,2	1	92
26,48	22,8	1	86
52,95	48,3	1	91
132,39	125,5	2	95
264,77	234,9	3	89
529,54	495,1	3	93
794,31	737,5	14	93

* Correspond à la moyenne sur 3 mesures.

Fig. 5. – Courbe d'étalonnage de chloroforme à partir des moyennes à 8 concentrations différentes (mode POX).

Fig. 5. – Calibration curve of chloroform from the averages of 8 concentrations (POX mode).

d'étalonnage donne une valeur proche de la concentration réelle et celle-ci se trouve bien dans l'intervalle de confiance à 95 % de la concentration estimée. Les résultats de ce dosage sont donc relativement justes et

précis sur l'intervalle de concentration étudié. Les limites de détection déterminées selon la norme NFX20-300 sont de l'ordre de $1 \mu\text{g Cl/l}$ pour le chloroforme et $2 \mu\text{g Cl/l}$ pour le bromoforme pour un échantillon réel.

Tableau V. – Moyenne, intervalle de confiance et rendement des mesures sur 8 solutions de concentrations différentes en bromoforme (mode POX).

Table V. – Average, confidence interval, and yield of measurements for 8 solutions at different concentrations of bromoform (POX mode).

Echantillon	Bromoforme		
Concentration injectée (en µg Cl/l)	Concentration moyenne mesurée (en µg Cl/l)*	Intervalle de confiance à 95 %	Rendement %
0,00	0,00	0,1	–
12,14	5,5	1	45
24,28	13,4	1	55
48,56	24,1	3	50
121,40	68,6	6	57
242,80	150,1	5	62
485,60	278,4	1	58
728,40	414,5	65	60

* Correspond à la moyenne sur 3 mesures.

Fig. 6. – Courbe d'étalonnage de bromoforme à partir des moyennes à 8 concentrations différentes (mode POX).

Fig. 6. – Calibration curve of bromoform from the averages of 8 concentrations (POX mode).

3.3 Comparaison des dosages par chromatographie de THM sur des échantillons d'eau de mer chlorée

3.3.1 EOX et bromoforme

Toutes les valeurs en EOX et bromoforme produits *in situ* sont obtenues en retranchant à la valeur

mesurée dans chaque déversoir de rejet des différentes tranches la valeur mesurée dans le canal d'amenée (correspondant à un blanc).

Résultats hors période de chloration

En l'absence de chloration, le bromoforme n'est pas détecté par chromatographie dans l'eau des déversoirs de rejet, néanmoins, les

mesures d'EOX sont très dispersées et varient entre $-25 \mu\text{g/l}$ et $+10 \mu\text{g/l}$ (fig. 8).

Résultats pendant la chloration

Il n'existe pas de corrélation significative entre les valeurs d'EOX et de bromoforme pour nos échantillons :

$R^2 = 0,23$ (fig. 9). Certains résultats d'EOX sont négatifs, la valeur obtenue au canal d'amenée étant supérieure à celle obtenue pour le déversoir de rejet. Les valeurs de bromoforme au canal d'amenée mesurées par CPG sont toujours inférieures ou égales au seuil de mesure.

Fig. 7. – Evolution du rendement en mode POX en fonction des molécules analysées selon nos résultats, les résultats de L. Duvivier (1993) et les résultats de R. Sorell (1984).

Fig. 7. – Evolution of the yield in POX mode for different analyzed molecules according to our results, L. Duvivier's results (1993), and R. Sorell's results (1984).

Fig. 8. – Dispersion des mesures d'EOX obtenues par microcoulométrie en l'absence de chloration (soit pour des concentrations en bromoforme nulles).

Fig. 8. – Scattering of EOX measurements obtained by microcoulometry in the absence of chlorination (for bromoform concentrations of 0).

Fig. 9. – Comparaison entre les mesures d'EOX et de bromoforme sur des échantillons d'eau de mer chlorée.

Fig. 9. – Comparison between EOX measurements and bromoform in samples of chlorinated sea water.

Au niveau des déversoirs de rejet, elles varient entre 4 et 30 µg/l suivant la quantité de chlore injectée.

3.3.2 POX et bromoforme

Le mode POX permet a priori de ne mesurer que les composés volatils produits par l'action du chlore sur l'eau de mer, donc de doser les THM.

Le bromoforme étant le THM majoritaire formé par chloration en eau de mer, on doit donc pouvoir appliquer un rendement de 57% pour évaluer ce composé en équivalent chlore et faire ensuite la conversion en µg de CHBr_3 par litre. On peut ensuite comparer cette concentration avec la concentration en bromoforme trouvée par CPG-headspace.

Toutes les valeurs en POX et bromoforme produits *in situ* sont obtenues en retranchant la valeur mesurée dans le canal d'amenée de la valeur mesurée dans les déversoirs de rejet.

Résultats hors période de chloration

En l'absence de chloration, le bromoforme dans l'eau des déversoirs n'est pas détecté par chromatographie. Néanmoins, les mesures de POX sont très dispersées et varient entre - 7 µg/l et + 10 µg/l (fig. 10).

Résultats pendant la période de chloration

Il existe une faible corrélation entre les valeurs de concentration en bromoforme mesurées par microcoulométrie et CPG : $R^2 = 0,55$ (fig. 11). La dispersion des résultats est néanmoins importante.

4 DISCUSSION – CONCLUSION

L'évaluation des pourcentages de recouvrement en mode EOX et POX selon différents produits chlorés et

Fig. 10. – Dispersion des mesures de bromoforme obtenues par microcoulométrie en l'absence de chloration pour des concentrations en bromoforme nulles (vérifiées par CPG).

Fig. 10. – Scattering of bromoform measurements obtained by par microcoulometry in the absence of chlorination (for bromoform concentrations of 0, checked by GC).

Fig. 11. – Comparaison des résultats entre des analyses de THM par microcoulométrie (mode POX) et par CPG dans de l'eau de mer chlorée.

Fig. 11. – Comparison between THM measurements by microcoulometry (POX mode) and by GC in samples of chlorinated sea water.

bromés a été faite avec le microcoulomètre ECS 1600.

En mode EOX (injection directe du composé en phase organique), la nature des atomes halogénés n'influence pas les pourcentages de recouvrement. Le chloroforme et le bromoforme peuvent être dosés de fa-

çon convenable en mode EOX jusqu'à 200 mg/l avec un pourcentage de recouvrement proche de 100%. La nature des atomes halogénés (chlore ou brome) n'intervient pas sur le processus de titration. Il faudra ultérieurement évaluer le rendement d'extraction des organohalogénés de

la phase aqueuse dans la phase organique.

En mode POX, l'évaluation des performances des mesures de l'appareil inclut également l'évaluation du procédé de prétraitement de l'échantillon. On remarque une différence de rendement pour le dosage selon les composés halogénés en mode POX. Il existe une corrélation négative entre le nombre d'atomes de brome dans une molécule et le rendement du dosage en POX.

La nature du composé à analyser détermine donc le pourcentage de recouvrement qui semble dépendre aussi de la température d'ébullition de ce composé. Chaque organohalogéné aura ainsi son propre pourcentage de recouvrement.

Le dosage par microcoulométrie en mode POX ou EOX est un dosage relativement juste et précis pour les différents composés et gammes étudiés en solution respectivement dans de l'eau déminéralisée ou de l'hexane.

En ce qui concerne les dosages sur des échantillons prélevés *in situ*, les résultats sont en revanche peu satisfaisants. En absence de chloration, il existe une très forte dispersion des mesures en EOX et POX. En période de chloration, les résultats ne sont pas meilleurs, les valeurs obtenues au canal d'amenée étant même parfois supérieures à celles obtenues sur les déversoirs de rejet. On ne trouve pas de corrélation entre les mesures d'EOX et de bromoforme bien qu'une analyse par chromatographie de l'extrait EOX montre que le seul composé

extrait de façon quantitative est le bromoforme, composé peu polaire facilement extractible par un solvant apolaire comme l'hexane (Henderson, 1976) (Dressman, 1979). Les mesures d'EOX sont inappropriées pour doser le bromoforme produit par chloration de l'eau de mer. Le dosage présente en effet plusieurs risques d'erreur. Le bromoforme étant relativement volatil, la perte au moment de la concentration de l'échantillon, selon le temps consacré à cette étape de prétraitement, est fluctuante. Il existe des risques de pollution par des composés organohalogénés présents à l'état de traces dans les solvants, enfin il ne faut pas négliger la présence possible dans l'eau d'autres substances halogénées apolaires ayant une autre origine que la chloration. Il existe une corrélation plus satisfaisante entre les mesures de bromoforme réalisées par POX et CPG. La dispersion importante observée peut s'expliquer par des fluctuations de rendement de l'extraction effectuée lors de la purge du microcoulomètre, cet appareil étant très sensible aux fuites de gaz et aux variations de débit, ou par des effets de matrices de l'eau de mer due à la variation de qualité de l'eau et notamment à la présence de matières en suspension, de plancton... Les valeurs mesurées en mode POX sont généralement plus faibles que les valeurs mesurées en CPG. Dressmann et Stevens (1983) ont obtenu des résultats analogues sur des échantillons d'eau douce chlorée. Une comparaison de mesures de THM par POX et CPG

équipée d'un spectromètre de masse sur de l'eau déminéralisée dopée, a montré une différence de l'ordre de 20 % pour des valeurs supérieures à 40 µg/L et 80 % pour des valeurs inférieures à 40 µg/L. La raison de ce biais n'est pas expliquée, elle est peut-être reliée à un effet de matrice. La présence de NaCl ne semble pas être à l'origine d'interférences. En effet, des étalonnages en eau déminéralisée de salinité 34 ‰ donnent des résultats répétables et reproductibles même pour les valeurs les plus faibles. La microcoulométrie en mode POX n'est pas adaptée à la mesure quantitative de THM à bas niveau en eau de mer.

La comparaison des résultats d'analyse de THM entre le microcoulomètre (mesure globale en mode EOX et POX) et la chromatographie en phase gazeuse (méthode séparative) montrent que les résultats obtenus sont peu cohérents. L'analyse par microcoulométrie en mode EOX est longue et sujette aux erreurs de manipulations du fait de l'étape très délicate de prétraitement de l'échantillon. Elle demande également l'acquisition d'un matériel spécifique à ce type d'analyse. L'analyse par POX est rapide (20 minutes par échantillon) et simple, elle pouvait apparaître comme une alternative intéressante pour le dosage global des THM en eau de mer compte tenu des résultats satisfaisants obtenus lors des essais d'étalonnage de l'appareil sur des solutions de THM en eau déminéralisée. Malheureusement, les résultats obtenus sur des échantillons prélevés

in situ se sont révélés très décevants. L'effet de la matrice apparaît important.

En conclusion, le dosage global par microcoulométrie selon la méthodologie suivie, est inadapté aux eaux de mer faiblement chlorées pour lesquelles il faut recourir à l'analyse par chromatographie en phase gazeuse des THM.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

AFNOR, Norme NF X20-300, 1994.

Abarnou A., 1979. Trihalométhanes formés par chloration de l'eau de mer. 2^e journées de la thermoécologie, Institut scientifique et technique des pêches maritimes, 14-15 novembre 1979.

Ahonas J., Holdman D., Brennan S., Goudey R., Bibrowka H., 1994. MFO activity in carp (*Cyprinus Carpio*) exposed to treated pulp and paper mill effluent in lake Coleman, Victoria, Australia, in relation to AOX, EOX, and muscle PCDD/PCDF. *Environ. Toxicol. and Chem.*, **13** (1), 41-50.

Craig G., Orr P., Robertson J., Vrooman W., 1990. Toxicity and bioaccumulation of AOX and EOX. *Pulp and Paper Canada*, **91** (9), 39-43.

Dressman R., Stevens A., Fair J. & Smith B., 1979. Comparison of methods for determination of trihalomethanes in drinking water. *J. Am. Water Works Association*, **81** (7), 392-396.

Dressman R. & Stevens A., 1983. The analysis of organohalides in water – An evaluation update. *JAWWA*, **75** (8), 431-441.

Dressman R. & Stevens A., 1988. Total organic halide measurements. *Water Qual. Techn. Conf.*, **16**, 1-14.

Duvivier L., 1993. Formation et élimination des organohalogénés lors de la désin-

- fection des eaux. Thèse, Université de Louvain.
- Duvivier L., 1994. Trace analysis of organic chlorine compounds – Microcoulometric methods. *Rapport Laborelec C03-200-94-046/LDU*.
- Helz G. & Hsu R., 1978. Volatile chloro- and bromocarbons in coastal waters. *Limnol. Oceanogr.*, **23** (5), 858-869.
- Henderson J., Peyton G. & Glaze W., 1976. A convenient liquid extraction method for the determination of halo-methanes in water at the parts per billion. In *Identification and Analysis of organic contaminants in water*, L.H. Keith, Ed. (Ann Arbor Science Publishers), 105-111.
- Khalanski M. & Lutz P., 1987. La chloration de l'eau de réfrigération. *RGN*, janvier-février 1987, (1), 52-58.
- Jenner H., Taylor C., Van Donk M., Khalanski M., 1997. Chlorination by-products in chlorinated cooling water of some european coastal power stations. *Marine Environmental Research*, **43**, 4, 279-293.
- Morizur Y., 1985. Moyens de lutte contre les salissures marines. *Rapport IFREMER 85/DIT-GO/R05*, 1-25.
- Mosesman N., Betz W., Corman S., 1988. Development of a new trapping system for purge and trap analysis of volatile compounds. *LC-GC*, **1**, (3), 62-68.
- Norin H., Renberg L., 1980. Determination of trihalomethanes (THM) in water using high efficiency solvent extraction. *Water Res.*, **14**, 1397-1402.
- Pruskin S., Voo L., Mason R., Lillian D., 1987. Comparison of TOX and GC/MS data for RCRA groundwater monitoring well samples. *Waste testing and quality assurance: second volume*, ASTM STP 1062, 1-13.
- Rook J., 1974. Formation of haloforms during chlorination of natural water. *Wat Treat. Exam.*, **23**, 234-243.
- Sorell R., Daly E., Boyer L. & Brass H., 1984. Monitoring for volatile organohalides using purgeable and total organic halides as surrogates. *Water Chlorination-Environmental Impact and Health Effects*, volume 5; Ann Arbor Science, 1123-1133.
- Wylie P.L., 1988. Comparing headspace with purge and trap for analysis of volatile priority pollutants. *J. Am. Water Works Association*, **81** (8), 65-72.