

**P. PETITJEAN
O. HENIN
G. GRUAU**

DOSAGE DU CARBONE ORGANIQUE DISSOUS DANS LES EAUX DOUCES NATURELLES

Intérêt, Principe, Mise en Œuvre et Précautions
Opératoires

CAHIERS TECHNIQUES
de
GEOSCIENCES RENNES

n° 3



**Patrice PETITJEAN
Odile HENIN
Gérard GRUAU**

**DOSAGE DU CARBONE
ORGANIQUE DISSOUS DANS
LES EAUX DOUCES NATURELLES**

Intérêt, Principe, Mise en Œuvre et Précautions
Opératoires

**Géosciences - Rennes
UMR-CNRS 6118
Campus de Beaulieu,
Université de Rennes 1
35042 Rennes cedex (France)**

*Contact: Patrice Petitjean
Tel: 02 23 23 60 87
Fax: 02 23 23 14 99
E-mail: patrice.petitjean@univ-rennes1.fr*

ISSN 1626-1925

ISBN 2-914375-18-2

Année : 2004

Auteur : Patrice PETITJEAN, Odile HENIN, Gérard GRUAU

Titre : Dosage du carbone organique dissous dans les eaux douces naturelles. Intérêt, principe, mise en oeuvre et précautions opératoires

Collection : Cahiers techniques de Géosciences Rennes, n° 3

Disponible en ligne au format PDF :

<http://www.geosciences.univ-rennes1.fr/biblio/edition/CTGR-3.htm>

<http://tel.ccsd.cnrs.fr>

Editeur :

Editions de Géosciences Rennes
Université de Rennes 1 - Campus de Beaulieu
35042 RENNES Cedex (France)

Directeur de publication :
Philippe Davy

Responsable d'édition :
Alain-Hervé Le Gall (02 23 23 60 75 – ahlegall@univ-rennes1.fr)

Secrétariat d'édition
Catherine Bertin (02 23 23 65 43 – catherine.bertin@univ-rennes1.fr)

Résumé

Ce mémoire présente un travail de validation du dosage du carbone organique dissous (COD) et du carbone inorganique (CI) contenus dans les eaux douces naturelles développé sur l'analyseur Shimadzu[®], modèle TOC 5050A.

Les limites de détection calculées pour cet analyseur avec un catalyseur de sensibilité dite normale sont de 0.31 ppm pour le COD et de 0.10 ppm pour le CI, respectivement. Les limites de quantification sont logiquement plus élevées: 0.41 ppm (COD) et 0.13 ppm (CI). Ces résultats permettent de conclure que le catalyseur dit de "sensibilité normale" qui équipe en routine cet analyseur est adapté à l'analyse de la plupart des eaux douces naturelles.

Les tests d'étalonnage effectués ont montré que l'appareil Shimadzu[®] TOC 5050A était très stable dans le temps, les dérives constatées étant inférieures à 5%. De ce fait, une procédure allégée d'étalonnage comprenant l'injection d'un seul point de gamme en début de chaque série d'échantillons suffit à garantir une bonne justesse des résultats, même si celle-ci est difficile à quantifier du fait de l'absence de solutions standard certifiées.

Les trois méthodes susceptibles d'être mises en œuvre par l'analyseur Shimadzu[®], TOC 5050A (COD = CT – CI; NPOC, NPIW) ont été testées. Seules la méthode COD = CT – CI permet de doser la totalité du compartiment "matière organique dissoute" des eaux douces naturelles. Les deux autres ne permettent pas d'appréhender les molécules les plus volatiles, les écarts entre valeurs "vraies" et valeurs "mesurées" pouvant aller jusqu'à 25%.

Des expériences visant à tester les modalités de préparation et de conservation des échantillons ont également été effectuées. Les résultats montrent que pour des eaux peu chargées en matière organique (COD < 2 mg.L⁻¹), l'absence de filtration in situ ne modifie pas la teneur du COD, même après des temps de conservation aussi longs que 2 mois. Pour des eaux plus chargées comme des eaux du sol, la filtration retardée est susceptible d'engendrer des écarts importants (>5%) entre valeurs mesurées et valeurs vraies. Dans ce cas, l'opérateur soucieux de produire des résultats justes sera conduit à filtrer les eaux directement sur le terrain et à réduire au maximum l'intervalle de temps entre le prélèvement et l'analyse.

SOMMAIRE

CHAPITRE I: PRINCIPES GENERAUX ET OBJECTIFS DE L'ETUDE	11
1. Origine du carbone organique dissous	13
2. Nomenclature	14
3. Pourquoi doser le carbone organique dissous?	15
4. Principes généraux du dosage et objectifs de l'étude	17
CHAPITRE II: PRINCIPES DES METHODES PAR OXYDATION CHIMIQUE ET THERMIQUE	19
1. L'oxydation chimique: exemple de l'analyseur de carbone O.I. Analytical [®] , modèle 1010	21
1.1. Principe	21
1.2. Avantages de la méthode	23
1.3. Inconvénients de la méthode	23
2. L'oxydation thermique: exemple de l'analyseur de carbone Shimadzu [®] , modèle TOC 5050A	24
2.1. Principe du dosage	24
2.1.a Méthode COD = CT - CI	24
2.1.b Méthode NPOC (Non Purgeable Organic Carbon)	26
2.1.c Méthode NPWI (Non Purgeable Organic Carbon With IC)	26
2.2. Avantages de la méthode	26
2.3. Inconvénients de la méthode	27
CHAPITRE III: MISE EN ŒUVRE ET SPECIFICITE DE L'ANALYSEUR SHIMADZU[®] TOC 5050A	29
1. Etalonnage	31
1.1. Préparation des solutions de carbone total	31
1.2. Préparation des solutions de carbone inorganique	31
1.3. Importance de l'eau de préparation	31
1.4. Stabilité des étalonnages dans le temps	32
2. Mesure et extraction des blancs	33
2.1. Les différents types de blanc	33
2.2. Prise en compte et correction des effets de blanc	34
2.3. Blancs de mise en route	36
CHAPITRE IV: VALIDATION DE L'ANALYSE DES TENEURS EN COD DES EAUX DOUCES NATURELLES A L'AIDE DE L'ANALYSEUR Shimadzu[®] TOC 5050A	39
1. Protocole opératoire	41
1.1. Etalonnage	41
1.2. Analyse d'échantillons (COD = CT - CI)	41
2. Limites de détection et limites de quantification	42
3. Détermination de la justesse	44
4. Estimation des sources d'erreur et quantification des incertitudes sur la mesure	44
CHAPITRE V: PRECAUTIONS OPERATOIRES	45
1. Lavage des filtres	47
1.1. Objectifs	47
1.2. Protocole	47
1.3. Résultats	47
2. Comparaison des méthodes NPOC, NPIW et COD = CT - CI	48
2.1. Objectifs	48
2.2. Protocole	48
2.3. Résultats	48
3. Artéfacts liés au temps écoulé entre le prélèvement et la filtration des échantillons et aux modalités de conservation des échantillons	49

3.1. Effet de la congélation	49
3.2. Tests de conservation longue durée sur échantillons filtrés et non filtrés	50
CHAPITRE VI: ETABLISSEMENT D'UNE SEQUENCE ANALYTIQUE TYPE	53
1. Mise en œuvre et étalonnage	55
2. Temps de lavage et temps de mesure	55
3. Régénération du catalyseur	56
4. Coût analytique	56
CHAPITRE VII: CONCLUSION	57
CHAPITRE VIII: BIBLIOGRAPHIE	61

CHAPITRE I

Principes généraux et objectifs de l'étude

1. Origine du carbone organique dissous

Dans les eaux du sol et les eaux de surface, la matière organique est principalement d'origine photosynthétique (Thurman, 1985). Dans les eaux de surface (rivière, lacs, étangs,...) cette matière organique peut être soit allochtone, soit autochtone.

Allochtone. Il s'agit de la matière organique issue de la dégradation des végétaux supérieurs qui est apportée aux environnements aquatiques par les eaux de nappe et les eaux de ruissellement. Ce compartiment comprend également les apports de matière organique anthropique provenant des déjections animales (fumier, lisier), des résidus urbains et/ou industriels (boues de station d'épuration, hydrocarbures) ou encore de l'utilisation de produits phytosanitaires. *Autochtone.* Il s'agit de la matière organique produite au sein des environnements aquatiques proprement dits, soit du fait du développement et de l'activité des organismes photoautotrophes (phytoplancton, macrophytes,...), soit du fait de la dégradation de ces mêmes organismes par les organismes brouteurs et les bactéries.

Les matières organiques ainsi produites constituent le plus souvent un ensemble complexe de molécules de nature (chaînes aliphatiques, composés aromatiques, composés polaires) et aux propriétés variables (hydrophobe/hydrophyle; acide/base;...), Trois classes de composés sont généralement distingués:

Les composés simples ou non humiques. Ceux-ci incluent la lignine, les glucides, les composés azotés (acides aminés, protéines,...) ainsi que les lipides.

Les composés humiques. Ce sont des biopolymères naturels de haut poids moléculaires (>500 Da), relativement réfractaires, élaborés par les microorganismes du sol et des eaux (bactéries champignons). Ces substances sont principalement représentées dans les eaux par les acides humiques (soluble à pH >2) et fulviques (solubles sur toute la gamme de pH), les humines (troisième constituant du compartiment acide humique) étant quasi insolubles dans l'eau. Le lecteur intéressé par des précisions concernant la genèse et les propriétés des substances humiques est renvoyé aux articles et ouvrages de synthèse publiés par Thurman (1985), Stevenson (1994) et Hessen & Tranvik (1992).

Les polluants organiques. Les principales molécules rencontrées sont les hydrocarbures aromatiques polycycliques ou HAP, provenant de la combustion des combustibles fossiles, les biphényles polychlorures (PCB) ainsi que les pesticides, insecticides et herbicides comme l'atrazine et l'isoproturon utilisés dans la culture intensive du maïs.

Toutes ces molécules tendent à subir des transformations pendant leur transport des sols vers les environnements aquatiques (adsorption; dégradation chimique et bactérienne; photooxydation,...) la forme ultime étant la minéralisation et le retour du carbone organique vers l'atmosphère sous forme de CO₂. Plusieurs synthèses récentes ont été publiées sur les mécanismes de formation et de dissipation du compartiment *matière organique dissoute* et sur les relations entre ces mécanismes et les propriétés physico-chimiques des milieux (pH, taille et nature de la biomasse microbienne, force ionique,...) ainsi que les grands déterminants

environnementaux (température, régime hydrologique,...). Le lecteur intéressé par ces questions est renvoyé aux synthèses récentes publiées par Kalbitz et al., (2000) et Chantigny (2003) pour ce qui concerne les matières organiques dissoutes des eaux du sol et à l'ouvrage édité par Hessen & Tranvik (1998) pour les environnements d'eau douce de surface.

2. Nomenclature

Le carbone organique dissous n'est pas la seule forme de carbone présente dans les eaux. Il existe aussi des formes inorganiques et des formes organiques particulières (débris végétaux, micro-organismes). A ce niveau, il est important d'introduire les définitions et abréviations couramment utilisées dans la littérature, abréviation que nous utiliserons tout au long de ce mémoire.

CID ou Carbone Inorganique Dissous (DIC en anglais). Ensemble des formes inorganiques du carbone (CO_2 , H_2CO_3 , HCO_3^- ,...) présentes en solution dans les eaux.

COD ou Carbone Organique Dissous (DOC en anglais). Carbone lié aux molécules organiques dont la taille est inférieure au seuil de coupure du filtre utilisé par l'opérateur pour séparer le filtrat de la phase particulaire. Les seuils de coupure les plus souvent utilisés sont $0.22 \mu\text{m}$ et $0.45 \mu\text{m}$. Comme le montre la figure 1, ces seuils de coupures n'ont pas été choisis au hasard, puisque permettant de retenir les plus petits organismes vivants que sont les bactéries et les micro-algues. Le compartiment "dissous" ainsi isolé reste cependant un compartiment complexe rassemblant des composés aux propriétés physico-chimiques très différentes, notamment en matière de granulométrie (voir Fig. 1). C'est pour cette raison que les anglo-saxons parlent "d'operationally defined compartment" lorsqu'ils réfèrent au compartiment COD des eaux.

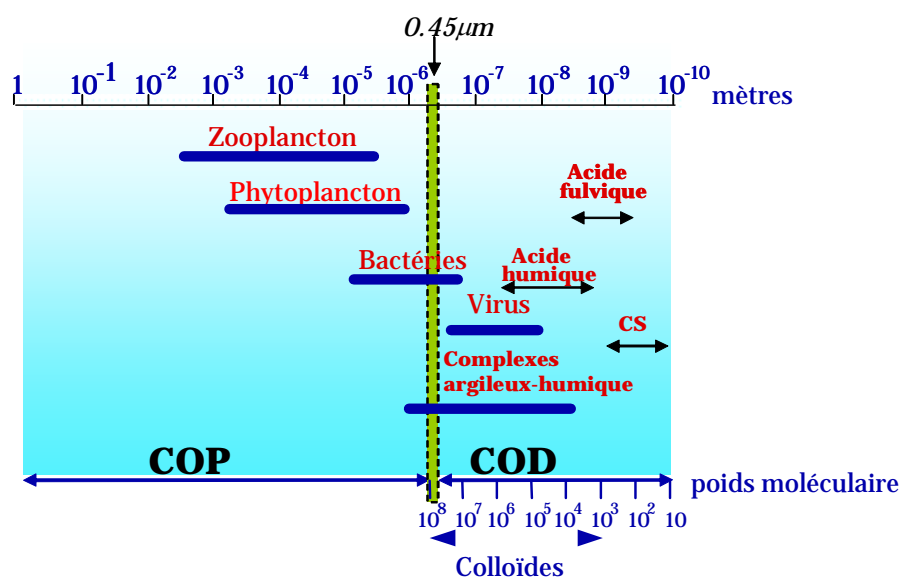


Fig. 1. Diagramme montrant la granulométrie des principaux constituants de la matière organique contenue dans les eaux naturelles. Le terme CS se rapporte aux composés simples comme les carbohydrates, les glucides et les lipides.

COP ou Carbone Organique Particulaire (POC en anglais). Carbone lié aux molécules ayant une taille supérieure au seuil de coupure du filtre utilisé pour séparer le filtrat de la phase particulaire (le plus souvent $> 0.22 \mu\text{m}$ et $0.45 \mu\text{m}$).

COT ou Carbone Organique Total (TOC en anglais). Ensemble du carbone organique présent dans une eau. $\text{COT} = \text{COD} + \text{COP}$.

CT ou Carbone Total (TC en anglais). Ensemble du carbone (organique et inorganique) contenu dans une eau.

$\text{CT} = \text{CID} + \text{COD}$ si l'analyse porte sur une eau filtrée.

$\text{CT} = \text{COD} + \text{COP} + \text{CID}$ si l'analyse porte sur une eau brute, non filtrée.

MOD ou Matière Organique Dissoute (DOM en anglais). Ensemble de la matière organique dissoute contenue dans une eau. D'un point de vue opérationnel, le terme de MOD suppose le dosage de l'ensemble des constituants de la matière organique (et non pas uniquement du carbone comme dans le cas du COD), à savoir par ordre d'abondance décroissante H, N, O et S. Suivant les cas, la teneur en MOD est d'un facteur 1.7 à 2.0 supérieure à la teneur en COD. Comme dans le cas du COD, le compartiment MOD rassemble les molécules dont la taille est inférieure au seuil de coupure utilisé par l'opérateur.

MOP ou Matière Organique Particulaire (POM en anglais). Ensemble des matières organiques dont la taille est supérieure au seuil de coupure du filtre utilisé pour séparer le filtrat de la phase particulaire. La somme $\text{MOP} + \text{MOD}$ définit le compartiment MOT, ou matière organique totale.

3. Pourquoi doser le carbone organique dissous?

Déterminer la concentration en carbone organique dissous dans les eaux du sol et les eaux de surface est important pour au moins quatre raisons:

- 1) Les molécules organiques dissoutes dans les eaux participent au cycle externe du carbone, cycle dont on connaît le rôle sur la régulation de l'effet de serre et par voie de conséquence sur le climat de la Terre (e.g. Sarmiento et Gruber, 2002). Il s'agit là, entre autre, de quantifier la capacité des eaux (et des sols) à constituer des puits de carbone (diminution de l'effet de serre) ou au contraire à jouer le rôle de source de CO_2 (voire de CH_4) vis-à-vis de l'atmosphère (augmentation de l'effet de serre). On signalera à ce propos le cas des océans dont le plus grand réservoir de carbone est constitué de matière organique dissoute (1×10^{18} g de carbone), laquelle joue un rôle majeur sur la régulation de la teneur en CO_2 de l'atmosphère terrestre.
- 2) Les molécules organiques dissoutes dans les eaux contrôlent pour une grande part la productivité des écosystèmes aquatiques, en fournissant le substrat organique et donc l'énergie dont les organismes hétérotrophes (bactéries, zooplanctons,...) ont besoin

pour croître et se multiplier. De même, les substances organiques dissoutes dans les eaux contribuent à alimenter les écosystèmes aquatiques et azote et en phosphore, deux éléments que l'on sait être indispensables au développement de la vie. Doser le carbone organique dissous participe ici à l'étude de la dynamique de la ressource trophique des écosystèmes aquatiques (e.g. Janson, 1998; Jones, 1998).

- 3) Certaines molécules organiques dissoutes dans les eaux peuvent jouer le rôle de ligands pour des éléments inorganiques comme par exemple certains métaux lourds (e.g. Murphy et Zachara, 1995). Comme leurs équivalents minéraux (oxy-hydroxydes métalliques, argiles,...), beaucoup de molécules organiques dissoutes se présentent en effet sous la forme de macro-molécules colloïdales chargées globalement négativement et présentant des surfaces spécifiques très importantes. Ces caractéristiques confèrent aux substances organiques en solution des propriétés complexantes pour les cations métalliques, certains métaux n'étant d'ailleurs solubles que sous la forme de complexe organique (cas du Thorium, par exemple). Doser le carbone organique dissous est dans ce cas un moyen d'accéder à la spéciation des métaux en solution (contrôle de la mobilité et la biodisponibilité des métaux).
- 4) Enfin, et comme nous l'avons signalé, certaines molécules organiques sont toxiques pour les êtres vivants. Cette toxicité peut être liée à la molécule proprement dite (cas des pesticides). Elle peut aussi être liée à une substance complexée et véhiculée par la matière organique (cas des métaux lourds). Dans les deux cas, le dosage du carbone organique dissous peut participer de "l'alerte environnementale" en montrant, par exemple, qu'un seuil de concentration a été atteint au-delà duquel un risque de toxicité existe pour les êtres vivants.

On notera que l'information *teneur en carbone organique dissous* reste une approche très grossière. En effet, il s'agit uniquement d'une mesure de la quantité d'atomes de carbone organique contenus dans l'échantillon, sans précision quant à la nature et aux propriétés des molécules dont ces atomes constituent l'architecture. D'autres méthodes, plus spécifiques, doivent être mise en œuvre pour atteindre cette information compositionnelle. On citera les spectroscopies UV et Infra-Rouge, la fluorescence, la RMM ou la chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse. Le lecteur intéressé par ces méthodes est renvoyé à la revue publiée récemment par Leehneer & Croué (2003).

Dans les eaux naturelles, les concentrations en COD sont très variables. Les teneurs les plus basses sont trouvées dans l'eau de mer (0.5 ppm), les eaux de pluie (typiquement <1 ppm) et les eaux souterraines profondes (<1 ppm). Les concentrations les plus élevées sont rencontrées dans l'eau des horizons organiques du sol (Horizon O), avec des maximums dans les eaux de tourbières et/ou de marais (parfois > 100 ppm). Les eaux des fleuves et des rivières présentent des concentrations intermédiaires, allant de 1 à 30 ppm, les valeurs les plus élevées étant observées lors des épisodes de crue et/ou lors des forts débits d'hiver, lorsque les circulations de l'eau sont déviées vers les horizons organiques superficiels des sols. Le lecteur intéressé est renvoyé à l'article de synthèse de Kalbitz et al. (2000) et aux références citées

dans cet article pour plus des détails sur les variations des teneurs en COD des eaux naturelles et les causes de ces variations.

4. Principes généraux et objectifs de l'étude

Le dosage du carbone organique dissous (COD) est indirect. Les méthodes sont basées sur l'oxydation des matières organiques, la concentration en COD étant déterminée soit en mesurant la quantité de CO₂ produit, soit en déterminant la quantité d'oxygène consommée par la réaction d'oxydation. Trois méthodes d'oxydation sont pratiquées, celles-ci étant parfois combinées pour optimiser les rendements:

Photo-oxydation. Dans cette méthode, la matière organique est oxydée par un rayonnement UV (Collins and Williams, 1977) couplé à une oxydation chimique.

Oxydation chimique. Plusieurs oxydant peuvent être utilisés, comme le persulfate de sodium (Na₂S₂O₈) ou le permanganate de potassium (KMnO₄). L'efficacité d'oxydation est généralement accélérée par une augmentation de la température (oxydation chimique à chaud).

Oxydation thermique. L'oxydation thermique consiste à oxyder le carbone organique dans un four à haute température en présence ou non d'un catalyseur.

Dans ce travail nous avons validé le dosage du carbone organique et inorganique dissous par oxydation thermique à l'aide d'un appareil Shimadzu[®], modèle TOC 5050A. Le rapport qui suit présente dans une première partie une comparaison entre cet équipement et un équipement utilisant une méthode par oxydation chimique, équipement que nous avons testé dans le cadre d'une étude de marché. Dans une deuxième partie nous présentons les éléments de validation du dosage du COD et du CI à l'aide de l'appareil Shimadzu[®] TOC 5050A. Cette validation inclut la détermination des limites de détection (LDD) et de quantification (LDQ), ainsi que la détermination de la justesse et de la répétabilité des mesures. L'objectif est de mettre au point une stratégie combinant qualité des mesures et minoration des coûts et des temps d'analyse.

La validation inclut également une réflexion sur l'optimisation des procédures de décontamination des matériels utilisés lors du prélèvement, de la filtration et du stockage des échantillons ainsi qu'une analyse de l'influence de la méthode de conservation et de la durée de l'intervalle séparant l'analyse du prélèvement sur la justesse des résultats produits.

CHAPITRE II

Principe des méthodes par oxydation chimique et oxydation thermique

Exemple des appareils O.I. Analytical[©], modèle 1010, et
SHIMADZU[©], modèle TOC 5050A

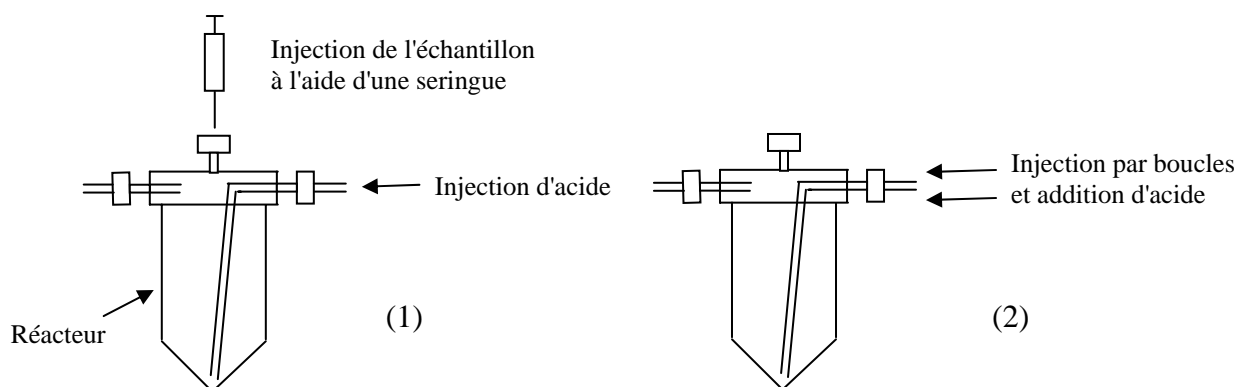
Les deux méthodes les plus communément utilisées pour doser le carbone organique dissous (COD) sont basées sur l'oxydation chimique ou thermique des matières organiques. Nous rappelons ci-dessous brièvement les principes, avantages et inconvénients de chacune de ces méthodes, en référence à deux appareils – l'un basé sur l'oxydation chimique, l'autre mettant en œuvre l'oxydation thermique - disponibles actuellement sur le marché.

1. L'oxydation chimique: exemple de l'analyseur de carbone O.I. Analytical[®], modèle 1010

1.1. Principe du dosage

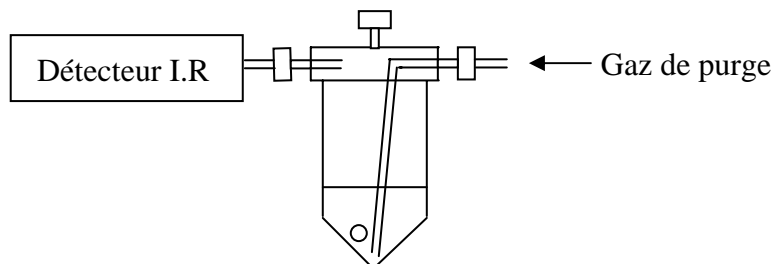
La méthode comporte sept étapes successives permettant le dosage du carbone inorganique (CI) puis du carbone organique dissous (COD).

1^{ère} étape: Un échantillon d'eau est introduit dans le réacteur soit au moyen d'une seringue (1) soit au moyen d'une boucle d'injection calibrée à volume programmable (2).

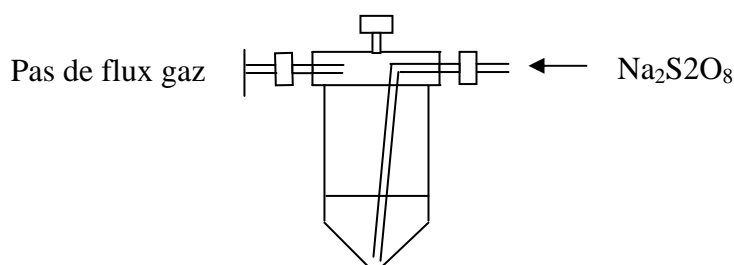


2^{ème} étape: L'addition d'acide transforme les ions carbonates et bicarbonates (CI) en dioxyde de carbone.

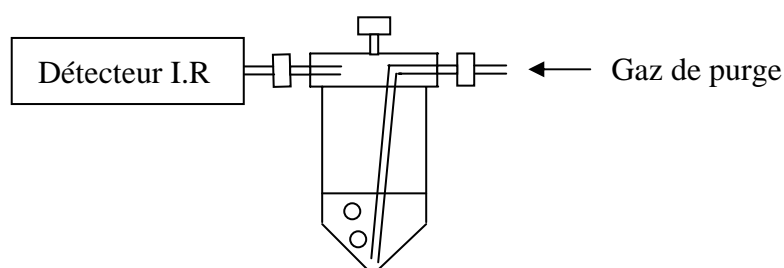
3^{ème} étape: Un courant d'azote purge le dioxyde de carbone qui est envoyé vers un tube à perméation qui assèche le gaz (car l'eau absorbe également à la même longueur d'onde) puis vers le détecteur infra-rouge (IR). La réponse du détecteur est visualisée sous la forme d'un pic dont la surface intégrée est proportionnelle à la concentration de CI dans l'échantillon.



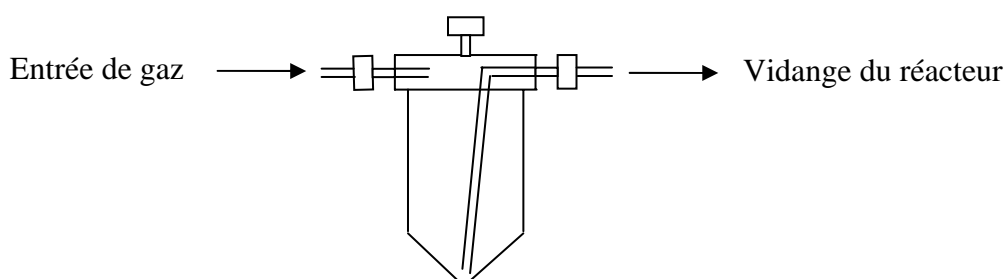
4^{ème} étape: Tandis que le CI est analysé, une quantité mesurée de persulfate de sodium (ou de potassium) est ajoutée à l'échantillon qui est alors chauffé à 95°C. Le flux de gaz provenant de la chambre de réaction est stoppé. Le persulfate réagit avec le carbone organique dissous dans l'échantillon pour produire du dioxyde de carbone qui s'accumule dans la chambre de réaction.



5^{ème} étape: Un courant d'azote purge le dioxyde de carbone, et l'amène vers le tube à perméation puis vers le détecteur IR. De la même façon que pour le carbone inorganique, la surface intégrée sous pic est proportionnelle à la concentration en COD de l'échantillon.



6^{ème} étape : Pendant que le dioxyde de carbone provenant de l'oxydation du COD est détecté, le flux de gaz dans le réacteur est inversé et l'échantillon ainsi pressé est évacué hors du réacteur.



7^{ème} étape: Finalement, le réacteur est rincé par échantillonnage successif d'eau ultra-pure. Le système est alors prêt à recevoir un nouvel échantillon.

1.2. Avantages de la méthode

La méthode présente trois grands avantages:

- 1) Le CI et le COD sont analysés séparément et directement. La concentration en COD n'est pas déduite par soustraction du CI au carbone total (CI +COD), comme c'est le cas dans la méthode par oxydation thermique (voir plus loin), d'où une meilleure précision sur la mesure (les erreurs ne se cumulent pas).
- 2) La mesure du CI et du COD se fait sur une même prise d'essai, ce qui va également dans le sens d'une moindre erreur sur la mesure.
- 3) Un coût analytique faible, car les deux seuls consommables sont du persulfate de sodium (ou de potassium) et de l'acide phosphorique, deux réactifs peu coûteux.

1.3. Inconvénients de la méthode

La méthode souffre de quatre inconvénients principaux:

- 1) Certaines molécules peuvent être difficilement oxydées par le persulfate de sodium. Lorsque l'on a des mélanges complexes, ce qui est souvent le cas des eaux naturelles, on ne peut pas être sûr que toute la matière organique est oxydée, notamment lorsque celle-ci se présente sous la forme de macro-molécules types colloïdes.
- 2) Il n'y a pas de moyen de vérifier que l'acidification initiale transforme tout le carbone inorganique présent dans l'échantillon en dioxyde de carbone. Si la transformation n'est pas totale, le COD sera dosé en excès du fait de la présence de CI résiduel.
- 3) L'oxydation chimique peut être un handicap dans le cas de solutions chargées en sel comme des extractions de sol au KCl. En effet, une partie du persulfate ajouté pour oxyder le COD pourra être utilisé pour transformer les ions chlorure en chlore, diminuant d'autant les rendements d'oxydation du COD. En outre, le chlore formé (sous forme de HOCl) pourra réagir avec certaines molécules organiques pour donner des composés halogénés non détectés. Ces réactions secondaires indésirables pourront conduire à des erreurs dans le dosage du COD.
- 4) Sur un plan technique, l'assèchement du dioxyde de carbone produit dans le réacteur se fait par l'intermédiaire d'un tube à perméation. Ce système est moins performant et moins fiable dans le temps que les systèmes à effet Peltier utilisés dans les analyseurs par oxydation thermique. De plus, l'utilisation d'un tube à perméation impose un nettoyage annuel de la cellule IR.

2. L'oxydation thermique: exemple de l'analyseur de carbone Shimadzu[®], modèle TOC 5050A

L'appareil présenté est un analyseur de marque Shimadzu[®], modèle TOC 5050A, auquel on a couplé un passeur automatique d'échantillons ASI[®] 5000A (Fig. 2).

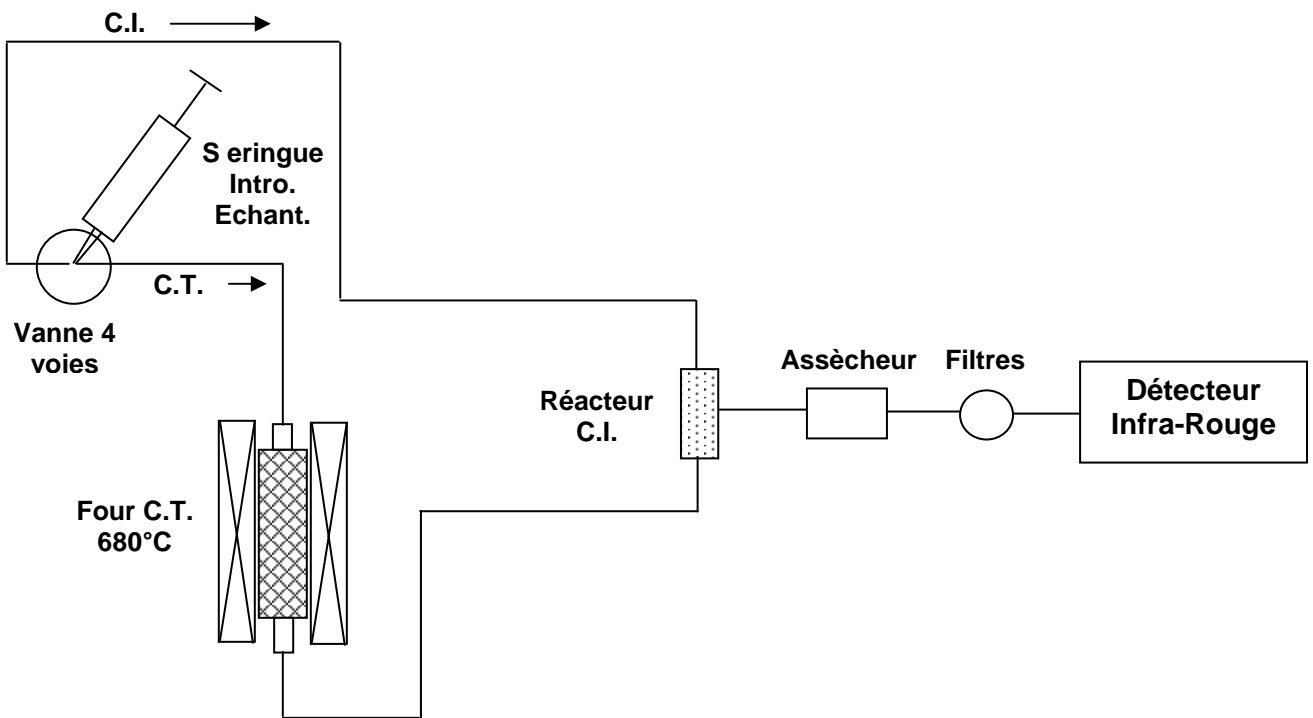


Fig. 2. Schéma de montage très simplifié de l'analyseur de carbone Shimadzu[®], modèle TOC 5050A

2.1. Principe du dosage

2.1.a Méthode COD = CT-CI

Dans cette méthode, la concentration en carbone total de l'échantillon (CT) est tout d'abord déterminée en transformant la totalité du carbone (CI + COD) de l'échantillon en dioxyde de carbone. La concentration en carbone inorganique (CI) est ensuite déterminée, la concentration en carbone organique dissous (COD) - ou en carbone organique total (COT) si l'échantillon n'a pas été filtré - étant obtenue par la différence CT - CI. En pratique, le dosage comprend cinq étapes:

1^{ère} étape: L'échantillon est prélevé par une micro-seringue automatique (ou manuellement) puis introduit via une vanne 4 voies dans un tube en quartz rempli de catalyseur de platine et placé à l'intérieur d'un four chauffé à 680°C.

2^{ème} étape: Le dioxyde de carbone issu de la combustion combiné au carbone inorganique présent initialement dans l'échantillon est alors purgé par le gaz vecteur (air ou O₂) puis transféré à l'aide de ce même gaz vecteur vers le détecteur infra rouge (IRND ou Infra Rouge Non Dispersif dans le cas de l'analyseur considéré ici), via le réacteur IC, un système d'assèchement, un piège à chlorure et un filtre à poussières montés en série. Comme dans le cas de la méthode par oxydation chimique, la réponse du détecteur est visualisée sous la forme d'un pic dont la surface est proportionnelle à la concentration en carbone total de l'échantillon (Fig. 3)

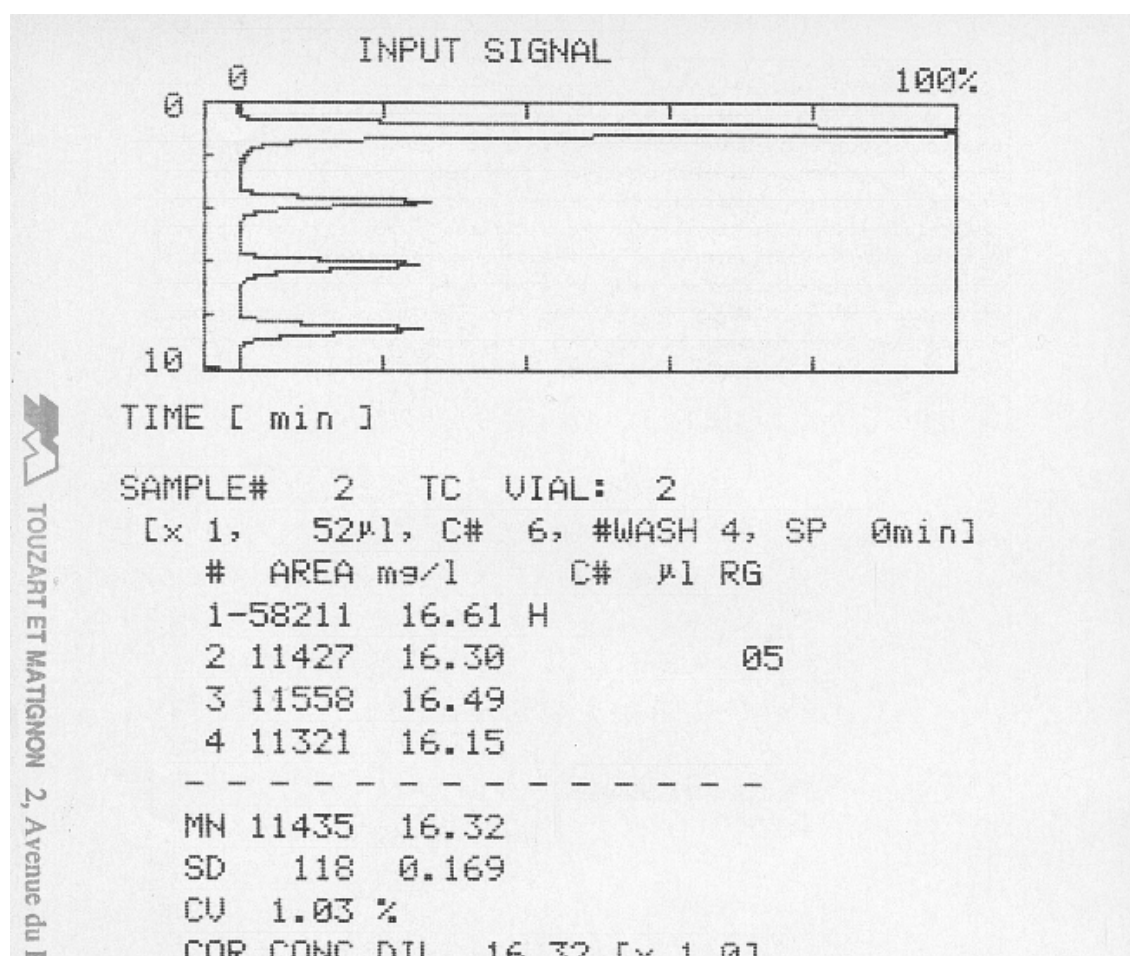


Fig. 3. Exemple de pics de CO₂ obtenus dans le cas d'une analyse de CT sur l'analyseur de carbone Shimadzu[®], modèle TOC 5050A

3^{ème} étape: Pendant que l'analyse du CT se termine, une deuxième prise d'essai de l'échantillon est prélevée et envoyée directement dans le réacteur CI contenant de l'acide phosphorique en excès.

4^{ème} étape: Le carbone inorganique est alors transformé en CO₂, lequel est envoyé vers le détecteur IRND après assèchement. Le détecteur intègre l'aire sous pic qui est proportionnelle à la concentration en carbone inorganique (CI) de l'échantillon.

5^{ème} étape: Le logiciel de commande de l'appareil calcule alors la concentration en carbone organique dissous (COD) – ou en carbone organique total (COT) si l'échantillon d'eau n'a été préalablement filtré - par la différence $COD = CT - CI$.

2.1.b Méthode NPOC (Non Purgeable Organic Carbon)

Cette méthode permet de doser directement l'ensemble des composés organiques présents dans les eaux, **à l'exclusion des composés organiques volatiles**. Trois étapes principales sont nécessaires à sa mise en œuvre.

1^{ère} étape: L'échantillon est acidifié par ajout d'une solution d'acide concentrée. Cette acidification transforme le CI contenu dans l'échantillon en dioxyde de carbone.

2^{ème} étape: Un flux de gaz vecteur (air ou O₂) est alors injecté dans le tube échantillon de manière à chasser le dioxyde de carbone. Lors de cette phase, les composés organiques volatiles présents dans l'échantillon peuvent être entraînés hors du réacteur.

3^{ème} étape: L'échantillon débarrassé de son CI et des composés organiques volatiles qu'il contenait est alors injecté dans le four chauffé à 680°C le CO₂ produit étant alors convoyé vers l'analyseur IR qui l'analyse.

2.1.c Méthode NPWI (Non Purgeable Organic Carbon With IC)

Cette méthode est identique à la précédente à ceci près qu'à l'issue de l'analyse du NPOC on vérifie qu'il ne reste plus de CI dans l'échantillon. Cette vérification est effectuée en réalisant les étapes 3 et 4 de la méthode $COD = CT - CI$ (cf. chapitre 2.2.a). La méthode NPWI peut servir à calibrer les volumes d'acide et les temps de dégazage inhérents à la mise en œuvre de la méthode NPOC. Elle peut également être utilisée comme méthode d'analyse sensu-stricto.

2.2. Avantages de la méthode

La méthode par oxydation thermique offre trois avantages:

- 1) Contrairement aux méthodes chimiques, l'oxydation est généralement totale, même lorsque l'échantillon contient des matières organiques colloïdales.
- 2) Les matrices salées ne posent pas de problème particulier.

- 3) Le système d'assèchement par effet Peltier qui équipe l'analyseur Shimadzu[®], modèle TOC 5050A est beaucoup plus fiable qu'un tube à perméation, augmentant d'autant la durée de vie de la cellule IR et limitant la maintenance (nettoyage) de l'analyseur.

2.3. Inconvénients de la méthode

Quatre types d'inconvénients sont rencontrés:

- 1) Dans le cas de la méthode standard (méthode COD = CT – CI), le dosage se fait par différence. Par conséquent, les erreurs s'ajoutent, ce qui peut rendre la méthode moins précise que la méthode par oxydation chimique.
- 2) L'utilisation de prises d'essai différentes pour la mesure du CT et du CI peut engendrer des sources d'erreur supplémentaires si les échantillons sont hétérogènes (présence de microparticules organiques colloïdales).
- 3) L'injection de solution salée, bien que ne posant pas de problème sur la mesure du COD, peut endommager le catalyseur en platine raccourcissant d'autant sa durée de vie. Il peut également arriver que le piège à halogène soit rapidement saturé.
- 4) Enfin, la méthode par oxydation thermique est plus coûteuse d'utilisation que la méthode par oxydation chimique du fait de l'utilisation d'un catalyseur de platine qu'il faut changer régulièrement.

CHAPITRE III

Mise en œuvre et spécificité de l'analyseur de carbone Shimadzu[©], modèle TOC 5050A

1. Etalonnage

Comme pour toute méthode analytique, il est nécessaire d'étalonner l'appareil avec des solutions standard. Pour une meilleure précision des analyses, il est recommandé d'adapter les concentrations des solutions standard à celles des échantillons à analyser. De même, le nombre de points de gamme sera fonction de la concentration des échantillons. Ainsi, pour des échantillons présentant des concentrations en CI et en COD relativement importantes ($\approx 100 \text{ mg.L}^{-1}$), un étalonnage à un, voire deux points passant par l'origine pourra être suffisant. Dans le cas général, on privilégiera un étalonnage à 3 points en fractionnant l'échelle des concentrations en plusieurs gammes: $0-10 \text{ mg.L}^{-1}$; $10-50 \text{ mg.L}^{-1}$; $25-80 \text{ mg.L}^{-1}$, par exemple. L'utilisation de gammes fractionnées d'étalonnage permet de minimiser les quantités d'échantillon à injecter (sauvegarde du catalyseur) et d'obtenir des pics d'aire maximale pour lesquels l'erreur d'intégration est minimale. C'est cette dernière méthode que nous avons utilisée pour effectuer les tests de validation et les applications présentés ci-après.

1.1. Préparation des solutions étalons de carbone total

La solution mère d'étalonnage (500 ou 1000 mg.L^{-1} de CT) est préparée à partir de biphtalate de potassium et d'eau ultra-pure (milliQ) fraîchement préparée. Ce composé organique a été choisi car il est facilement soluble dans l'eau et présente un point de fusion élevé, deux caractéristiques conférant une bonne stabilité dans le temps à la solution mère ainsi préparée. Le poids moléculaire du biphtalate de potassium est de $204.23 \text{ g.mol}^{-1}$, dont 96 g de carbone.

La solution mère est conservée à 4°C à l'abri de la lumière et est renouvelée tous les mois. Les solutions étalons sont préparées en diluant des quantités connues de la solution mère par de l'eau milliQ.

1.2. Préparation des solutions étalons de carbone inorganique

La solution mère (500 ou 1000 mg.L^{-1} de CI) est préparée à partir de deux sels: le carbonate de sodium Na_2CO_3 ($105.99 \text{ g.mol}^{-1}$ dont 12 g de carbone) et l'hydrogénocarbonate de sodium NaHCO_3 ($84.01 \text{ g. mol}^{-1}$ dont 12 g de carbone). Le carbonate de sodium doit préalablement être chauffé durant une heure à 285°C avant d'être refroidi en dessiccateur. Les solutions étalons seront préparées à partir de cette solution mère par dilution à l'eau milliQ.

1.3. Importance de l'eau de préparation

L'eau utilisée pour la préparation des solutions étalons n'est pas exempte de carbone organique et inorganique. Dans l'état actuel des techniques, l'eau issue d'un purificateur type Millipore[®] contient souvent encore 100 ppb (0.1 mg.L^{-1}) de carbone organique dissous. Cette concentration a tendance à augmenter au cours du stockage des solutions. La concentration

du CO₂ dans l'atmosphère est en général de 300 à 500 ppm mais peut atteindre des valeurs beaucoup plus importantes dans des pièces occupées par plusieurs personnes ou contenant un appareil de combustion (analyseur de carbone). La dissolution du CO₂ atmosphérique dans l'eau dépend de la température de l'eau et de la concentration en CO₂ de l'atmosphère. A 20°C, la solubilité du CO₂ dans l'eau est de 3.8 mmol.L⁻¹, soit 167.2 mg.L⁻¹ de CO₂, soit encore 45.6 mg.L⁻¹ de CI. En pratique, on cherchera donc à diminuer au maximum les niveaux de COD et de CI résiduels de l'eau pure utilisée pour la préparation des solutions mère et des solutions étalon et on veillera à régénérer celles-ci en cas de dérives lors des phases d'étalonnage et de mesure.

1.4. Stabilité des étalonnages dans le temps

Des tests ont été effectués pour vérifier la stabilité dans le temps des étalonnages. L'appareil utilisé possède une fonction d'optimisation des conditions d'analyse. Le logiciel de commande sélectionne la combinaison gamme (range) /volume injecté afin d'obtenir un pic d'une hauteur comprise systématiquement entre 70 à 90 % de la pleine échelle. Le compromis recherché est d'injecter le moins d'échantillon possible afin de prolonger au maximum la durée de vie du catalyseur tout en garantissant une bonne répétabilité des mesures. De ce fait on vérifie la relation:

$$(\text{Vinj} \times \text{Conc}) / \text{gamme} = \text{constante}$$

Cette constante est égale à 533 pour le CT et à 666 pour le CI. Cette particularité permet de valider très rapidement la justesse et la stabilité d'un étalonnage, puisque l'aire du point le plus élevé de la gamme doit être de l'ordre de **32000 +/- 5000 pour le CT** et de **44000 +/- 5000 pour CI**, et ce quelle que soit la concentration de ce point haut. Ces valeurs peuvent fluctuer dans le temps en fonction de l'encrassement de la cellule optique.

Dans le travail présenté, cette relation a été utilisée pour comparer des courbes d'étalonnage entre elles, en calculant la constante pour les points de gamme de différents étalonnages puis en ramenant les aires correspondantes aux aires obtenues si la constante était égale à 1. Les résultats sont présentés dans les Tableaux 1 (CO) et 2 (CI).

Concentration	Aire moyenne pour cste =1	RSD (%)
10 mg l ⁻¹	63,31	2,08%
5 mg l ⁻¹	65,33	2,91%
2,5 mg l ⁻¹	70,22	3,38%

Tableau 1. Evolution des aires sous pic pour 6 courbes d'étalonnage indépendantes (CT)

Concentration	Aire moyenne pour cste =1	RSD (%)
10 mg l ⁻¹	65,46	3,61%
5 mg l ⁻¹	67	4,10%
2,5 mg l ⁻¹	68,23	2,92%

Tableau 2. Evolution des aires sous pic lors de 7 étalonnages indépendants (CI)

L'appareil utilisé est relativement stable puisque les RSD calculés à partir des étalonnages indépendants réalisés sont inférieurs à 5%. Sur la base de ces résultats, nous optons dans notre laboratoire pour une gamme de calibration en début d'analyse suivi de l'injection à intervalle régulier d'une solution standard servant de témoin de dérive. Tant que l'écart entre la valeur mesurée et la valeur vraie de la solution témoin est contenue dans la limite des 5%, nous considérons que la gamme de début d'analyse reste valable. Si l'écart excède 5%, nous procédons à un ré-étalonnage de l'appareil. Cette procédure permet de limiter au maximum le nombre d'injection et ainsi de prolonger la durée de vie du catalyseur.

2. Mesure et extraction des blancs

Comme indiqué plus haut, l'eau utilisée pour préparer les solutions standard peut contenir des quantités significatives de COD et de CI. Cette caractéristique impose de se poser le problème des "blancs de mesure" et de leur prise en compte lors des phases d'étalonnage et d'analyse d'échantillons.

2.1. Les différents types de blancs

Plusieurs types de blancs peuvent interférer sur la mesure de la concentration en COD des eaux:

Blanc machine

Il s'agit en quelque sorte du bruit de fond de l'appareil inhérent au relargage de carbone en provenance des sous-systèmes qui le constitue (tuyauterie, catalyseur). Ce blanc inclut également le carbone relargué par les flacons en verre du passeur utilisé lors des analyses. Dans le cas de l'analyseur utilisé dans ce travail, les blancs machine estimés par le constructeur dépendent du type de catalyseur utilisé:

Catalyseur normal: 0.5 ppm

Catalyseur normal, "nouvelle génération": 0.01 ppm

Catalyseur haute sensibilité: 0.004 ppm

Blanc de l'eau milliQ :

Le niveau de ce blanc est fonction du type d'appareil de déminéralisation utilisé. En général, il fluctue entre 0.003 ppm et 0.1 ppm

Blanc de préparation des échantillons :

Ce blanc provient des contaminations dues au matériel utilisé pour le prélèvement (seringues, tuyaux,...), la filtration et la conservation des échantillons (flacons). Quantifier la part relative de ces différents blancs dans le blanc total d'analyse est compliqué car ils interviennent à des stades différents de l'analyse:

Phase d'étalonnage: blanc machine + blanc eau

Analyse d'échantillon: blanc machine + blanc préparation

2.2. Prise en compte et correction des effets de blanc

Le logiciel installé sur l'analyseur de carbone Shimadzu[®], modèle TOC 5050A permet de translater les courbes d'étalonnage à l'origine, procédure qui équivaut à retrancher le blanc machine et le blanc eau inhérent à cette phase de l'analyse. Le graphique présenté dans la figure 4 illustre les différences engendrées lors de l'analyse d'un échantillon selon que l'on utilise la courbe brute (non corrigée du blanc d'étalonnage) ou la courbe translatée (corrigée du blanc d'étalonnage) comme droite étalon de référence, ainsi que les conditions dans lesquelles l'une ou l'autre de ces courbes doivent être utilisées.

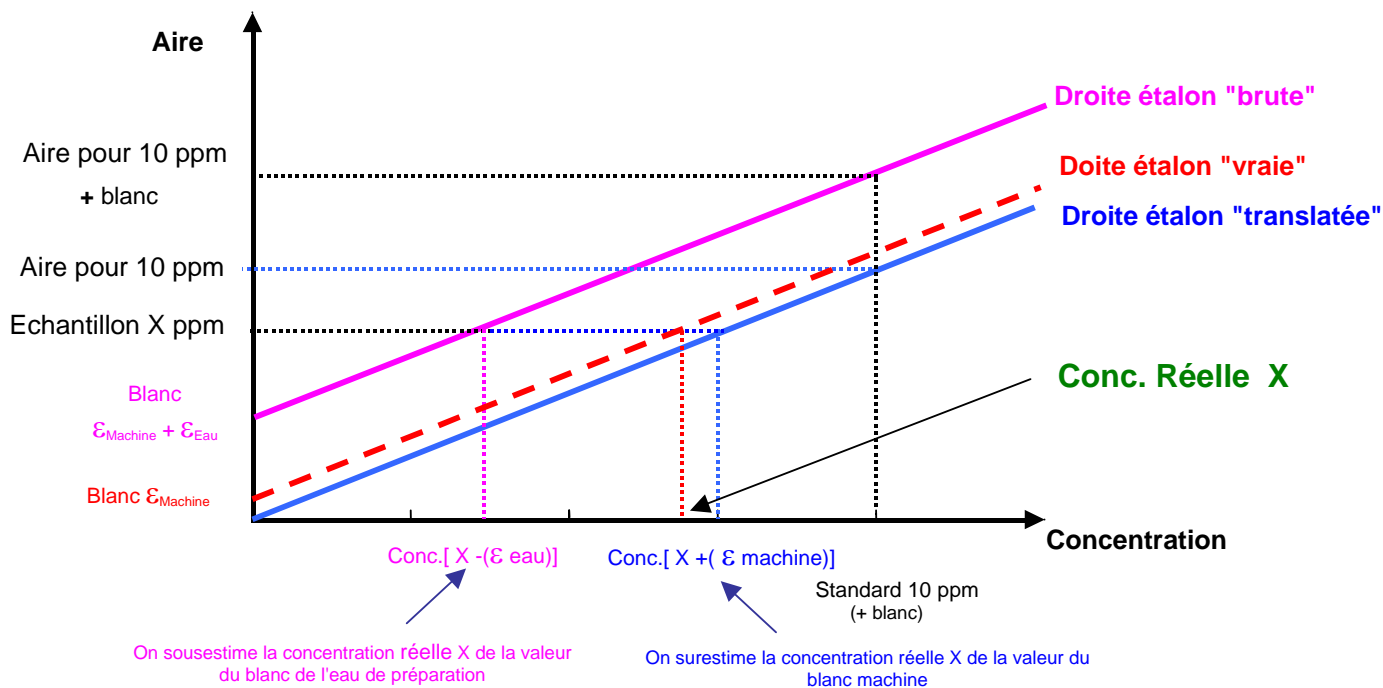


Fig. 4 . Effet des blancs sur l'étalonnage et la mesure

Lors de la phase d'étalonnage, deux blancs s'ajoutent à la concentration en COD et en CI de l'étalon, à savoir: (1) le blanc machine (présent dans tous les cas) et (2) le blanc de l'eau utilisée pour préparer la solution mère et les solutions d'étalonnage. Comme le montre la figure 3, l'ajout de ces deux blancs à la quantité de COD ou de CI apportée par l'étalon sensu stricto a pour effet d'augmenter l'aire du pic mesuré d'une valeur $\epsilon_{\text{Machine}} + \epsilon_{\text{Eau}}$ (augmentation de l'aire du pic d'une grandeur égale à l'ordonnée à l'origine de la droite d'étalonnage). La droite d'étalonnage intégrant ces deux blancs et dont l'ordonnée à l'origine est égale à $\epsilon_{\text{Machine}} + \epsilon_{\text{Eau}}$ est appelée "droite étalon brute", la "droite étalon translatée" étant la droite de même pente mais d'ordonnée à l'origine nulle. La droite intermédiaire d'ordonnée à l'origine $\epsilon_{\text{Machine}}$ correspond au cas où le blanc de l'eau serait nul.

Supposons maintenant que l'on analyse un échantillon d'eau naturelle (donc ne contenant pas d'eau de préparation). La figure 3 indique que la droite étalon qu'il faudrait pouvoir utiliser pour effectuer ce dosage en toute rigueur est celle d'ordonnée à l'origine $\epsilon_{\text{Machine}}$ ou "droite étalon vraie". Le problème ici est que cette courbe est une courbe virtuelle, le blanc lié à l'appareil seul étant, par définition, impossible à mesurer. En fait, seules les droites dites "droite étalon brute" et "droite étalon translatée" peuvent être déterminées expérimentalement. Laquelle de ces deux courbes faut-il utiliser pendant les phases d'analyse d'échantillons. Comme le montre la figure 3, ni l'une ni l'autre ne donnera la valeur exacte de la concentration de l'échantillon d'eau naturelle que l'on souhaite analyser, la valeur mesurée étant soit surestimée de la valeur du blanc machine inconnu - cas où l'on utilise la droite translatée comme droite de référence - soit sous-estimée de la valeur du blanc de l'eau de préparation - cas où la droite étalon brute est utilisée. Deux stratégies peuvent alors être mises en œuvre selon les valeurs relatives de ces deux blancs.

- 1) Soit le blanc de l'eau utilisée pour préparer les étalons est inférieur au blanc machine; dans ce cas, l'opérateur utilisera la courbe "brute" comme courbe étalon de référence afin de minorer l'erreur sur la mesure.
- 2) Soit le blanc machine est le plus faible; dans ce cas, l'opérateur sera enclin à utiliser la courbe translatée, les résultats donnés par celle-ci étant les plus proches des valeurs vraies.

Dans le cas de l'analyseur Shimadzu[®] TOC 5050A, le blanc "machine" (selon le catalyseur utilisé) peut atteindre 0.5 ppm soit 5 fois la valeur du blanc de l'eau de préparation produite dans notre laboratoire (eau milliQ). C'est donc la courbe étalon dite "droite étalon brute" qu'il nous faut utiliser comme courbe de référence dans notre laboratoire.

La pente des droites d'étalonnage étant très stable dans le temps, il n'est pas nécessaire d'effectuer des gammes complètes d'étalonnage avant chaque série d'analyses. Une seule injection d'un étalon de concentration connue peut être effectuée, le résultat étant utilisé pour corriger les éventuelles dérives d'ordonnée à l'origine. Dans ce cas, il pourra apparaître judicieux d'utiliser la droite translatée à l'origine comme droite d'étalonnage de référence, et de retirer à cette droite la somme $\epsilon_{\text{Machine}} + \epsilon_{\text{Eau}}$. Dans ce cas, l'erreur sur la mesure sera la

même que celle réalisée en refaisant l'étalonnage et en utilisant la courbe "non translatée" soit ε_{Eau} .

Nous avons considéré jusqu'à présent que le blanc était uniquement la somme de deux composantes, une composante "machine" et une composante "eau de préparation", cette dernière étant présente uniquement lors de la phase d'étalonnage. Comme nous l'avons indiqué plus haut, une autre composante blanc intervient lors de l'analyse des échantillons: la composante liée à la filtration, au conditionnement et au stockage de ceux-ci. Cette composante se substitue à la composante "eau de préparation", non présente dans le cas d'échantillons d'eau naturelle (non dilués).

La composante blanc liée à la filtration et au conditionnement des échantillons ($\varepsilon_{\text{Préparation}}$) peut être quantifiée en filtrant et en conditionnant de l'eau de préparation dans les mêmes conditions que les échantillons d'eau naturelle que l'on désire analyser (en particulier, on veillera à ce que l'eau de préparation servant à quantifier le blanc "réel" soit transporté sur le terrain et filtré dans les mêmes conditions opératoires que celles déployées pour les échantillons). Le blanc ainsi constitué étant en fait la somme de trois blancs ($\varepsilon_{\text{Préparation}} + \varepsilon_{\text{Machine}} + \varepsilon_{\text{Eau}}$), le blanc de préparation $\varepsilon_{\text{Préparation}}$ (celui que l'on cherche à mesurer) pourra être obtenu en prenant comme droite étalon de référence la droite dite "étalon brute" (voir figure 4).

Si les blancs "eau de préparation" et "machine" sont stables, la concentration ainsi mesurée du blanc d'échantillonnage sera une valeur exacte, contrairement aux concentrations en COD des échantillons qui resteront des valeurs approchées. Nous verrons dans la suite de ce mémoire quelles sont les valeurs des blancs de préparation que nous obtenons à Rennes et quelles sont les précautions à prendre pour minorer ces blancs notamment en matière de lavage de filtre.

En résumé, on voit donc que la prise en compte des différents blancs lors de l'étalonnage et du dosage du COD et du CI sont des opérations complexes qui imposent de prendre certaines précautions notamment concernant le choix des droites "étalon".

2.3. Blancs de mise en route

Lors de la mise en route de l'appareil, les différents sous-systèmes le constituant (catalyseurs, réacteur CI,...) ont tendance à relarguer du carbone conduisant à des blancs relativement élevés. Ce phénomène est illustré par la figure 5 dans laquelle nous présentons des résultats illustrant l'évolution des blancs de COD et de CI lors de la mise en route de l'analyseur Shimadzu[®] TOC 5050A installé dans notre laboratoire. Les blancs reportés sur ce graphique sont la somme du blanc "machine" et du blanc "eau de préparation" ($\varepsilon_{\text{Machine}} + \varepsilon_{\text{Eau}}$). Les concentrations ont été calculées en utilisant une droite d'étalonnage "translatée".

La figure 2 montre que des blancs élevés sont obtenus immédiatement après la mise en route de l'appareil, les valeurs diminuant ensuite sensiblement. Les blancs élevés de mise en route sont attribués à des relargages de carbone en provenance principalement du catalyseur et des différentes tuyauteries servant à convoier l'échantillon. Après une trentaine d'injection, les blancs de COD et de CI sont <0.1 ppm.

Nous ne répéterons jamais assez ici l'importance de la qualité de l'eau utilisée lors de la préparation des solutions étalons sur les niveaux de blanc et donc sur l'amplitude des incertitudes sur les mesures des concentrations en COD et en CI. En ce qui nous concerne, cette importance nous a été révélée par l'incapacité devant laquelle nous nous sommes trouvés lors de la réception de notre analyseur d'obtenir des blancs meilleurs que 0.3 ppm. Nous avons pu montrer que ces mauvais blancs étaient liés à un encrassement de notre système d'eau milliQ, le remplacement des cartouches d'osmose nous ayant permis de recouvrer un blanc <0.1 ppm.

L'encrassement du catalyseur est également un mécanisme susceptible de produire des blancs élevés. Un tel encrassement est notamment à redouter lors de l'analyse répétée de solutions chargées en sel. (chlorures, sulfates, phosphates...). Une régénération du catalyseur avec de l'acide chlorhydrique suivie de plusieurs injections d'eau pure permet de revenir au minimum de blanc accessible avec un catalyseur de sensibilité normal.

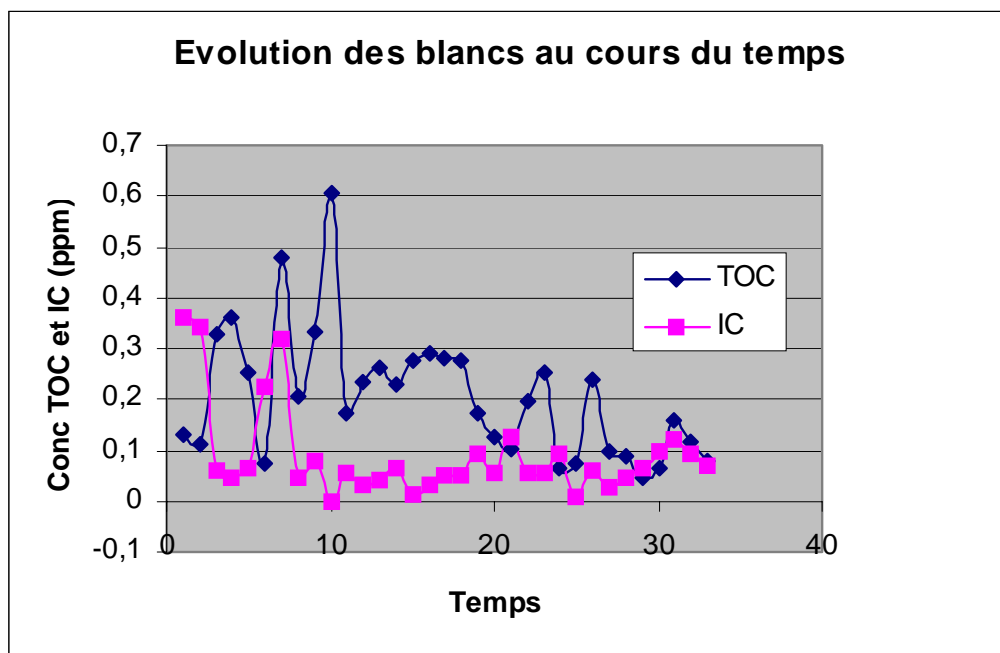


Fig. 5. Niveau et évolution des blancs lors de la mise en route de l'appareil.
(TOC: carbone organique; IC: carbone inorganique)

A partir de ces observations, il est recommandé d'injecter systématiquement une série de blancs avant chaque série d'échantillon. Si les blancs augmentent d'une série à l'autre, la probabilité est forte pour que cela indique une nécessité de procéder à une régénération du catalyseur. Lorsque les échantillons analysés ne sont pas acidifiés - ce qui est le cas lorsque l'on travaille en mode $COD = CT - CI$ -, il est recommandé de régénérer le catalyseur au moins une fois par mois, celui-ci fonctionnant en milieu acide.

CHAPITRE IV

Validation de l'analyse des teneurs en COD des eaux douces naturelles à l'aide de l'analyseur de carbone Shimadzu[®], modèle 5050A

1. Protocole opératoire

1.1. Etalonnage

Trois gammes d'étalonnage sont effectuées (2.5 à 10 ppm; 10 à 50 ppm et 30 à 80 ppm), chacune comprenant trois points (4 maximum possibles sur l'appareil).

Trois injections par point de gamme sont réalisées. Une quatrième injection est décidée si le RSD sur les trois premières mesures est supérieur à 2%. Les droites de calibration obtenues sont systématiquement translatées à l'origine pour les raisons décrites précédemment.

1.2. Analyse d'échantillons (COD = CT – CI)

Préparation et stockage des échantillons: "On ne mesure que ce qu'il y a dans le flacon à l'instant de l'analyse"

Il s'agit ici d'éviter toute contamination des échantillons lors des phases de prélèvement, de conditionnement et de stockage avant analyse.

Les principales sources de contaminations concernent:

- 1) les *filtres* à 0.45 ou 0.22 μm utilisés pour filtrer les échantillons. Ceux-ci sont le plus souvent en acétate de cellulose et peuvent de ce fait relarguer du carbone organique lors de leur utilisation. Ces relargages peuvent être minorer soit en lavant les filtres préalablement à leur utilisation à l'aide de passages répétés d'eau ultra-pure, soit en dépolluant les filtres par les échantillons à analyser (i.e. un volume d'échantillon est filtré et jeté avant récupération de l'échantillon pour analyse).
- 2) Les *piézomètres, seringues, capillaires, flacons...* en matière plastique utilisés pour le prélèvement, le conditionnement et le stockage des échantillons. Toutes les matières plastiques ne sont pas également contaminantes. Certaines le sont très peu (cas du PE, PP, Teflon, Silicone); le PVC est un peu plus contaminant; d'autres telles que le caoutchouc et la bakelite sont très contaminantes. L'idéal est d'utiliser des flacons en verre teinté préalablement décontaminés à l'aide d'eau ultra pure légèrement acidifiée.
- 3) Les *mains* (exsudats de peau: acides gras, acides aminés..) sont des sources potentielles de contamination lors des manipulations de flacons, seringues,...
- 4) L'*air ambiant* (arérosols, poussières,...) est également un contaminant possible aux effets cependant très difficiles à quantifier (au laboratoire, cette source peut être éliminée en utilisant une boîte lors des transferts et manipulation d'échantillons)

De retour au laboratoire, les échantillons sont stockés à 4°C à l'abri de la lumière et analysés dans un délai maximum de 24 à 48h de manière à éviter toute évolution des échantillons. On notera que certains auteurs préconisent l'ajout de quelques ppm d' HgCl_2 (de préférence au NaN_3) de manière à éliminer tout développement bactérien. Dans notre cas, de

tels ajouts ne sont pas nécessaires étant donné le délai très court entre le prélèvement et l'analyse.

Analyse

La séquence d'analyse débute par l'injection de trois blancs (eau ultra-pure fraîchement prélevée) suivi de l'injection du standard (témoin de dérive éventuelle) puis d'un blanc. La séquence se poursuit par l'injection des échantillons. Pour chaque échantillon deux injections sont effectuées. Une troisième injection est décidée si le RSD obtenu sur la moyenne des deux premières valeurs est supérieure à 2%. La concentration est corrigée de la valeur du blanc, en utilisant la droite de calibration translatée. Avec ce protocole opératoire, le volume d'échantillon nécessaire pour effectuer un dosage COD-CI est de 5 ml.

2. Limites de quantification (LQ) et limites de détection (LD)

D'après le constructeur, et en utilisant le catalyseur de sensibilité dite "normale", l'aire minimale que l'on peut détecté (LD) est de 300 unités d'aire tandis que l'aire minimale quantifiable (LQ) est de 3000 unités d'aire, et ce aussi bien pour le COD que pour le CI.

Les limites de détection (LD) et de quantification (LQ) calculées à partir de ces grandeurs et exprimées en ppm sont, pour le COD:

$$\begin{aligned} \mathbf{LD} &= \mathbf{0.08 \text{ mg.L}^{-1}} \\ \mathbf{LQ} &= \mathbf{0.85 \text{ mg.L}^{-1}} \end{aligned}$$

Et pour le CI:

$$\begin{aligned} \mathbf{LD} &= \mathbf{0.07 \text{ mg.L}^{-1}} \\ \mathbf{LQ} &= \mathbf{0.69 \text{ mg.L}^{-1}} \end{aligned}$$

Dans cette étude nous avons cherché à comparer ces valeurs à celles obtenues en utilisant les méthodes conventionnelles de la chimie analytique.

Mathématiquement, la *limite de détection (LD)* est égale à la valeur d'information moyenne du blanc \bar{Y}_{blanc} , additionnée de k_d fois l'écart type (σ_{blanc}) obtenu à partir d'une série de n résultats (k_d étant fonction des risques de 1^{ère} et 2^{ème} espèce α et β). D'où il vient que la limite de détection (LD) est égale à:

$$L.D = \bar{Y}_{\text{blanc}} + k_d \cdot \sigma_{\text{blanc}}$$

$$\text{avec } k_d = (t_{1-\alpha} + t_{1-\beta})\sqrt{2}$$

Considérant les coefficients $t_{1-\alpha}$ et $t_{1-\beta}$ (risques unilatéraux) comme identiques, on a:

$$k_d = 2\sqrt{2}.t_{1-\alpha}$$

avec $t_{1-\alpha} = t_{0,95}$ (selon la table de la loi de Student, test unilatéral, $P = 95\%$ et $v = n-1$).

Par définition, la **limite de quantification (LQ)** est la plus petite quantité d'une substance à analyser pouvant être dosée dans les conditions expérimentales décrites avec une fidélité et une exactitude définies.

La limite de quantification est calculée comme suit :

$$LQ = \bar{Y}_{blanc} + 10\sigma_{blanc}$$

Les tableaux ci-dessous montrent les résultats obtenus en appliquant ces deux formules à une série de mesures de blancs effectuées dans le cadre de ce travail

On remarque que les limites de détection calculées sont systématiquement supérieures à celles données par le constructeur, alors que pour les limites de quantification la relation est inversée.

Blancs IC		Blancs TOC		Blancs TC	
	0,063		0,131		0,194
	0,049		0,074		0,123
	0,048		0,078		0,126
	0,057		0,084		0,141
	0,06		0,055		0,115
	0,053		0,094		0,147
	0,047		0,06		0,107
	0,056		0,1		0,156
	0,067		0,088		0,155
n	9	n	9	n	9
Moyenne	0,055555556	Moyenne	0,084888889	Moyenne	0,140444444
Ecart type	0,006966188	Ecart type	0,022712576	Ecart type	0,02656177
t(1-alpha)	2,306	t(1-alpha)	2,306	t(1-alpha)	2,306
kd	6,52235295	kd	6,52235295	kd	6,52235295
LD	0,10	LD	0,23	LD	0,31
LDQ	0,13	LDQ	0,31	LDQ	0,41

Tableau 3: Calcul des limites de détection et de quantification en DOC (TOC), CI (IC) et CT (TC) pour l'appareil Shimadzu[®], modèle TOC 5050A avec catalyseur normal

3. Détermination de la justesse

En chimie analytique, la justesse est définie par l'écart entre la valeur obtenue et une valeur de référence considérée comme la valeur vraie. Dans le cas du COD, cette grandeur est difficile à quantifier. En effet, s'il existe des standards, ceux-ci ne sont pas considérés comme satisfaisants par la plupart des opérateurs. La raison de cette suspicion tient au fait que les certifications de ces standards sont données par d'autres méthodes (dosage acide base d'un acide organique en général) rendant difficile la comparaison (notamment en raison de la non prise en compte des apports par la matrice).

Dans les faits, le seul moyen de déterminer la justesse des mesures de concentrations en COD consiste à effectuer des mesures répétées de solution standard fraîchement préparées au laboratoire (même produits de départ et même protocole) que pour les solutions standards. Des analyses de ce type effectuées au cours de ce travail montrent que la justesse des concentrations produites par l'analyseur Shimadzu[®], modèle TOC 5050A est meilleure que $\pm 5\%$.

4. Estimation des sources d'erreur et quantification des incertitudes sur la mesure

L'incertitude sur la mesure du DOC a pour origine:

- 1) L'erreur sur les pesées des gammes étalon en CI et CT. Cette dernière est estimée à $\pm 0.2\%$.
- 2) La répétabilité sur la mesure (RSD), qui est la somme des RSD des mesures du CT et du CI si on travaille en COD = CT - CI. Cette erreur inclut les différents types d'erreur instrumentale liée aux incertitudes sur les volumes injectés, aux différentes instabilités, ... La répétabilité est estimée à **0.1 - 2%**, suivant les niveaux de concentration.
- 3) L'erreur (non quantifiable précisément) due aux effets de blanc (cf chapitre III).

Pour des valeurs de COD supérieures à 1 ppm, avec le catalyseur de sensibilité normale, l'erreur totale sur la mesure est estimée entre **3 et 5 %**. Pour des valeurs inférieures au ppm, l'erreur est plus importante et augmente d'autant plus que l'on se rapproche de la limite de quantification.

CHAPITRE V

PRECAUTIONS OPERATOIRES

Comme nous l'avons vu précédemment, le dosage du COD suppose une bonne maîtrise des blancs et des conditions de stockage garantissant la stabilité des échantillons. Dans l'exercice de validation de méthode présenté ici, il nous a semblé intéressant d'approcher quantitativement les problèmes susceptibles d'être rencontrés dans chacun de ces deux compartiments.

1. Lavages des filtres

1.1. Objectif

L'objectif du travail était de déterminer le volume de lavage d'un filtre à partir duquel le niveau de relargage en COD et CI par le filtre devient négligeable.

1.2. Protocole

Pour ce faire, nous avons sélectionné cinq filtres au hasard au travers desquels nous avons fait percoler successivement 2 fractions d'eau milliQ de 5 ml chacune, fractions que nous avons ensuite analysé séparément pour leur teneur en COD et en CI.

1.3. Résultats

N° Filtre	IC (0 à 5 ml)	IC (5 à 10 ml)	Différence (%)	TOC (0 à 5 ml)	TOC (5 à 10 ml)	Différence (%)
1	0,066	0,046	30,30	2,269	0,281	87,62
2	0,042	0,046	9,52	3,169	0,404	87,25
3	0,055	0,056	1,82	3,003	0,371	87,65
4	0,054	0,053	1,85	3,02	0,302	90,00
5	0,063	0,05	20,63	3,555	0,479	86,53

Tableau 4. Tests de relargage des filtres

Que ce soit pour le COD ou pour l'IC, on note des concentrations plus élevées dans la fraction 0-5 ml que dans la fraction 5-10 ml. Les valeurs maximales et les différences relatives sont cependant beaucoup plus élevées pour le COD que pour le CI. Ainsi, les résultats obtenus montrent que les filtres en acétate de cellulose sont susceptibles de relarguer des quantités importantes de COD lors des premiers ml de filtration, d'où la nécessité soit d'un lavage préalable des filtres à l'eau ultra-pure soit d'un lavage de ces mêmes filtres par dépollution par l'échantillon lui-même. Quelle que soit la procédure choisie, il apparaît que le volume de lavage ne devra pas être inférieur à 5 ml.

On notera que la procédure de lavage préalable à l'eau ultra-pure est préconisée dans le cas d'eau très riches en matière organique (COD > 20 mg.L⁻¹), le lavage par dépollution pouvant conduire à un colmatage rapide des filtres.

2. Comparaison des méthodes, NPOC, NPIW et méthode COD = CT - CI

2.1. Objectifs

La question posée ici était de savoir si les méthodes NPOC, NPIW et COD = CT –CI, sont équivalentes. Autrement dit, les résultats obtenus avec chacune de ces trois méthodes sont-ils identiques? Afin de répondre à cette question, des échantillons ont été analysés successivement avec chacune de ces trois méthodes.

2.2. Résultats

Les résultats sont présentés dans le tableau 5. Ce tableau montre que les trois méthodes ne sont pas équivalentes: les concentrations obtenues en utilisant les méthodes NPOC et NPIW sont en effet systématiquement inférieures à celles obtenues en utilisant la méthode COD = CT – CI, l'écart variant du 8 à 24% suivant les échantillons.

Echantillon	TOC (ppm)	NPOC (ppm)	Diff (%)
K 293	6,44	5,70	11,6
K 294	6,42	5,49	14,5
K 295	18,5	14,2	23,5
K 296	8,68	7,42	14,5
K 297	9,50	8,69	8,5

Echantillon	TOC (ppm)	NPWI (ppm)	Diff (%)
K 383	5,77	4,76	17,5
K 384	4,59	3,96	13,7
K 385	3,56	3,19	10,6
K 386	3,61	3,19	11,7
K 387	5,49	4,84	11,8

Tableau 5. Comparaison des teneurs en COD mesurés dans des échantillons de rivières suivant les types de méthodologie utilisés

2.3. Conclusion

On peut conclure des résultats présentés dans le tableau 6 que (1) les échantillons analysés contiennent de 10 et 25 % de molécules organiques volatiles et (2) la méthode COD

= CT – CI est la seule permettant de doser quantitativement l'ensemble du compartiment matière organique d'une eau.

A ce stade, il est important de noter que la méthode NPOC est parfois recommandée pour le dosage d'eaux contenant peu de carbone organique dissous. L'idée ici est que dans ce type d'eau, l'erreur sur la mesure liée à l'utilisation de la méthode COD = CT – CI sera très importante du fait du faible écart prévu entre les concentrations en CT et celles en CI. On voit à partir du tableau 6 que le gain attendu en matière d'erreur lié à l'utilisation de la méthode NPOC (méthode directe ne cumulant pas les sources d'erreur contrairement à la méthode COD = CT - CI) sera annulé si l'échantillon contient une fraction substantielle de composés organiques volatils.

3. Artéfacts liés au temps écoulé entre le prélèvement et la filtration des échantillons et aux modalités de conservation des échantillons

Le comportement "matière organique dissoute" des eaux est un compartiment instable dans le temps qui impose que des précautions particulières soient prises en matière de délai de filtration et de conditions de conservation des échantillons. Trois types d'évolution sont à redouter: 1) l'aggrégation ou la polymérisation, deux processus capables de transformer une partie du "pool" organique dissous en "pool" particulaire; cette évolution est quasi inéluctable dans les eaux très riches en matière organique ($> 20 \text{ mg.L}^{-1}$), comme les eaux du sol; la stratégie ici consistera à réduire au maximum le temps entre le prélèvement et l'analyse des échantillons; 2) l'adsorption des matières organiques sur les particules minérales; cette évolution qui, comme la précédente, aboutira à transférer une partie du "pool" organique dissous vers le "pool" particulaire, pourra être combattue en filtrant les échantillons directement sur le terrain sitôt après leur prélèvement; 3) la dégradation par les organismes hétérotrophes présents dans les eaux; cette dernière évolution pourra, comme la précédente, être contrée en filtrant les échantillons le plus rapidement possible; des agents stérilisant comme le HgCl_2 ou le NaN_3 pourront également être ajoutés aux échantillons pour éliminer tout risque de développement bactérien entre le prélèvement et l'analyse.

Dans le cadre d'une réflexion visant à réduire au maximum les dérives liées à la conservation des échantillons, trois questions ont été particulièrement abordées: 1) la congélation est-elle une méthode de stérilisation alternative à l'utilisation d'agents chimiques? 2) Doit-on impérativement filtrer les échantillons sur le terrain? 3) Combien de temps des échantillons non stérilisés peuvent-ils être conservés avant que leur teneur en COD ne s'écarte significativement de sa valeur originelle?

3.1. Effet de la congélation

Les expériences conduites dans le cadre de ce travail montrent que la congélation n'est pas une méthode de conservation à préconiser dans le cas du COD. En effet, des séries d'analyses réalisées sur des échantillons en provenance de laboratoires pratiquant cette

méthode ont révélé que des précipités se formaient lors de la décongélation conduisant à un sous-dosage systématique des concentrations en COD des échantillons ainsi traités.

3.2. Tests de conservation longue durée sur échantillons filtrés et non filtrés

Les eaux naturelles contenant des micro-organismes et des sels nutritifs, leur stockage peut s'accompagner d'une modification des teneurs en COD et en CI du fait, entre autre, du développement de processus métaboliques du type respiration ou photosynthèse. Un moyen de contrer ces processus est de détruire la microfaune et la microflore à l'aide d'agents de conservation comme NaN_3 ou HgCl_2 . Toutefois, ces agents étant toxiques, leur utilisation doit être réduite au maximum. Une alternative est donc de déterminer les conditions dans lesquelles, et les durées pendant lesquelles, un échantillon peut-être conservé sans que les teneurs en COD et CI n'évoluent significativement. Cette donnée peut s'avérer extrêmement critique, notamment dans le cas où le laboratoire et le point de prélèvement sont éloignés l'un de l'autre supposant un stockage long des échantillons avant analyse.

L'étude dont nous présentons les résultats a été effectuée sur une durée de deux mois. Deux types d'échantillon ont été testés: (1) une eau de rivière (COD < 2 ppm) ; (2) une eau d'un sol hydromorphe riche en matière organique (COD =10 ppm). Pour chaque type d'eau, deux lots correspondant à deux modalités différentes ont été préparés. Dans la première modalité, un volume d'échantillon a été filtré immédiatement après prélèvement, le filtrat étant réparti dans 8 flacons identiques, stockés au réfrigérateur (4°C) et à l'abri de la lumière. Dans la deuxième modalité, 8 aliquots d'un même échantillon ont été préparés et stockés là aussi au réfrigérateur (4°C) et à l'abri de la lumière, la différence étant que cette fois-ci la filtration a été effectuée juste avant l'analyse. Nous avons introduit ces deux modalités pour étudier l'effet de l'intervalle prélèvement-filtration sur les teneurs en COD et CI. L'évolution temporelle des teneurs en DOC et DIC est évaluée en analysant un aliquot de chaque modalité chaque semaine et en comparant les teneurs mesurées à celles obtenues au temps 0 sur un aliquot du même échantillon filtré et analysé immédiatement après son prélèvement.

Les résultats obtenus pour les deux types d'eau et les deux modalités sont présentés dans les figures 6 et 7.

En ce qui concerne l'eau de rivière on ne remarque pas d'évolution significative des teneurs en COD (TOC) et CI (IC), à la fois dans le temps et entre la modalité filtrée au moment du prélèvement et celle filtrée juste avant l'analyse.

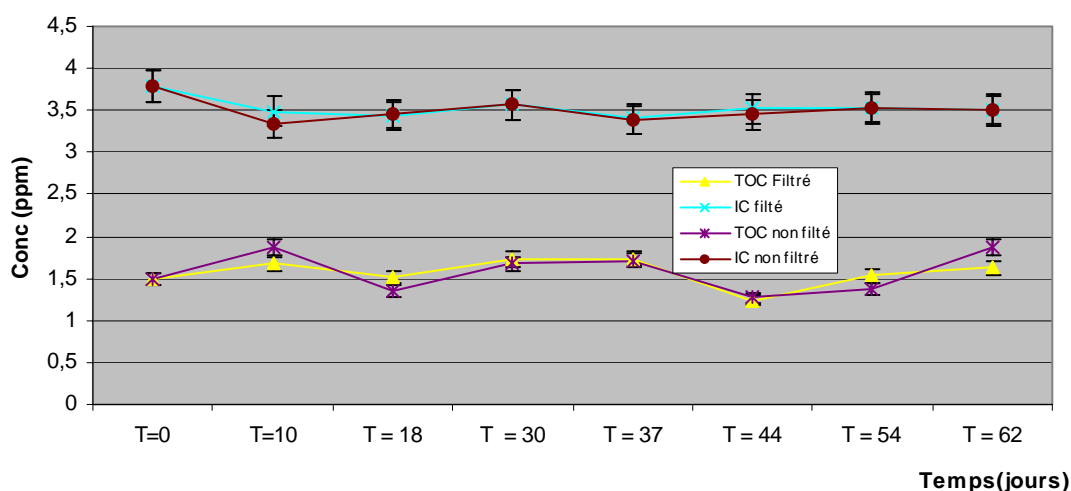


Fig. 6. Evolution des teneurs en COD (TOC) et CI (IC) d'un échantillon d'eau de rivière en fonction du temps et du mode (filtré ou non-filtré) de conservation

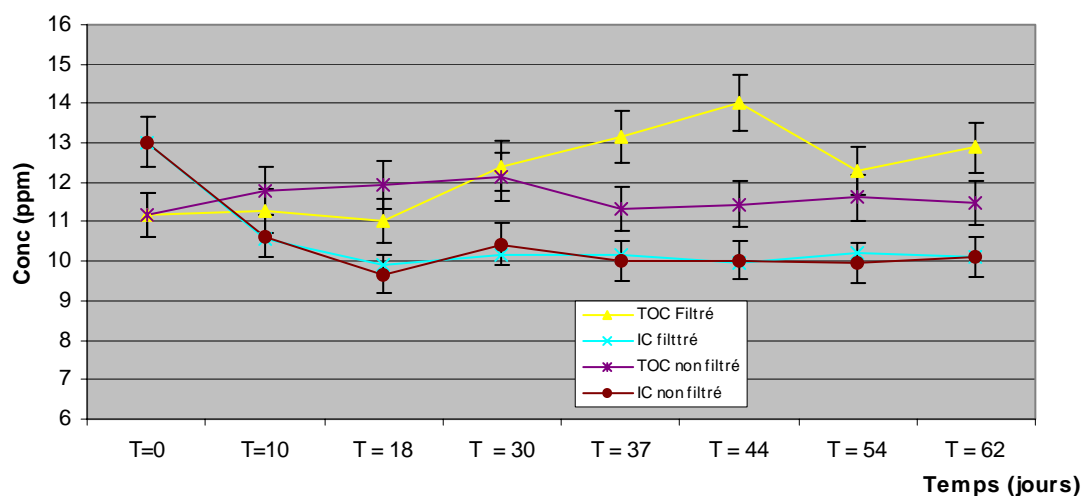


Fig. 7. Evolution des teneurs en COD (TOC) et CI (IC) d'un échantillon d'eau de sol en fonction du temps et du mode (filtré ou non-filtré) de conservation

Concernant l'eau du sol riche en matière organique, des évolutions sont observées. Pour le COD, celles-ci concernent uniquement la modalité filtrée immédiatement au moment du prélèvement pour laquelle la teneur augmente avec le temps de stockage; l'augmentation mesurée au bout de deux mois de stockage est de l'ordre de 15%, soit 3 fois l'erreur sur la mesure. Pour le CI, l'évolution est inverse; en effet les teneurs diminuent avec le temps. A

l'inverse du COD, la diminution concerne les deux modalités. Celle-ci est rapide lors des deux premières semaines de stockage, les valeurs étant ensuite stables. Une telle évolution peut laisser penser que l'on a affaire là à un processus de dégazage. L'écart entre les valeurs finales et initiales est le même pour les deux modalités: environ 20 % (soit 4 fois l'incertitude sur la mesure)

Les résultats de cette étude montrent que des échantillons d'eau peu chargée en matière organique peuvent être stockés pendant une durée substantielle (deux mois), sans agent conservateur, sans que cela n'affecte les teneurs en COD et CI. Pour des eaux plus riches, comme des eaux du sol, le stockage sans agent conservateur peut entraîner des dérives; dans ce cas, les choix (analyse immédiate; stockage sans, ou avec agent conservateur) seront dictés par la précision recherchée sur les mesures.

CHAPITRE VI

Etablissement d'une séquence opérateur type

Nous présentons ci-dessous les éléments de la séquence opératoire type que nous mettons en œuvre dans notre laboratoire. Les étapes décrites n'ont pas vocation à être transposés ex abrupto dans d'autres laboratoire mais plutôt vocation à fournir des éléments de comparaison aux opérateurs désireux d'effectuer leurs propres tests de mise au point et de validation de méthode.

1. Mise en œuvre et fréquence de l'étalonnage

L'appareil étant sous tension quelques paramètres sont systématiquement vérifiés avant la mise en chauffe du four, comme la quantité de gaz vecteur (air), le niveau d'acide au sein du réacteur CI, la quantité d'eau présente dans l'humidificateur, le fait que le flacon poubelle est vide... Une fois ces paramètres contrôlés, le four est mis en chauffe et porté progressivement à la température de 680 °C. On procède alors à une vérification de la stabilité de la ligne de base (réponse du détecteur IR).

La procédure d'étalonnage utilisée est celle décrite au chapitre III. Comme déjà indiqué, l'analyseur Shimadzu[®] TOC 5050A, est suffisamment stable pour qu'il ne soit pas nécessaire de procéder à un ré-étalonnage complet avant chaque série d'analyses. Un étalonnage mensuel suffit, les éventuels effets de dérive étant corrigés à l'aide du point de gamme injecté avec chaque série d'échantillons (10 mg.L⁻¹). Par contre, il est important de signaler qu'un étalonnage complet est nécessaire après toute intervention sur le détecteur ou tout changement de catalyseur, de bouteille de gaz vecteur ou de seringue d'injection. Concernant cette dernière, nous la recalibrons avant chaque série d'analyses, afin de minimiser la part d'erreur due à l'incertitude sur les volumes injectés.

Une fois ces tests et calibrations effectués, nous procédons à l'injection des échantillons. Celles-ci commencent systématiquement par l'injection de trois blancs, suivie par celle du point de gamme à 10 mg.L⁻¹. Les concentrations des échantillons sont ensuite calculées en utilisant la droite d'étalonnage translatée, les concentrations finales étant les valeurs brutes ainsi obtenues diminuées de la valeur moyenne du blanc.

2. Temps de mesure et temps de lavage

Le temps total d'une analyse COD + CI est d'environ 20 minutes, si deux injections suffisent. Ce temps est évidemment augmenté, dans le cas où une troisième injection est nécessaire. Ce temps inclut le temps mis par l'appareil pour effectuer deux rinçages successifs de la seringue et de la ligne d'injection. Ces rinçages sont effectués avec l'échantillon (dépollution) le volume d'échantillon consommé étant de 250 µl. Le nombre de rinçages est augmenté (jusqu'à 3 pour la seringue et 5 pour la ligne) si nécessaire (par exemple après le passage d'échantillons très concentrés). Entre chaque échantillon, la seringue du préleveur est rincée extérieurement avec de l'eau ultra-pure (milliQ).

3. Régénération du catalyseur

Une des maintenances principales concerne la régénération du catalyseur. Celui équipant l'analyseur Shimadzu[®], modèle TOC 5050A doit être régénéré toutes les 4 ou 5 séries d'analyses. A la suite de ces régénérations, il faut impérativement injecter plusieurs échantillons d'eau ultra-pure, afin d'éliminer tous les sels résiduels. Même en l'absence de régénération du catalyseur, il est recommandé d'injecter trois ou quatre échantillons d'eau ultra-pure avant chaque série d'analyses, d'une part pour s'assurer qu'aucun effet de mémoire lié à la série précédente ne viendra entacher les résultats à venir (relarguage du catalyseur) et, d'autre part, pour vérifier que les niveaux de blanc sont bons et n'ont pas évolué. Avant chaque série d'analyses, il peut également être nécessaire de rajouter de l'acide dans le réacteur CI, si le niveau est trop bas suite à la série précédente.

4. Coût de fonctionnement

Le coût de fonctionnement de l'analyseur Shimadzu[®] TOC 5050A cumule le coût du gaz vecteur ainsi que ceux de plusieurs consommables (absorbant de CO₂, filtre à poussière, piège à chlorures et catalyseur). En fonctionnement normal (hors panne), le coût de revient d'une analyse, hors amortissement de l'appareil et hors salaire de l'analyste, est de 0.8 (eau douce) à 1.6 €(extraits de sol).

CHAPITRE VII

CONCLUSION

Un travail de validation du dosage du COD et du CI contenus dans les eaux douces naturelles a été réalisé en utilisant l'analyseur de carbone Shimadzu[®] TOC 5050A comme outil d'analyse.

Les limites de détection calculées avec le catalyseur normal sont de 0.31 et 0.10 ppm, pour le COD et le CI, respectivement. Les limites de quantification sont logiquement plus élevées: 0.41 ppm (COD) et 0.13 ppm (CI). Ces résultats permettent de conclure que le catalyseur dit de "sensibilité normale" qui équipe en routine le modèle testé est adapté à l'analyse de la plupart des eaux douces naturelles.

Les tests d'étalonnage effectués ont montré que l'appareil Shimadzu[®] TOC 5050A était très stable dans le temps, les dérives constatées étant inférieures à 5%. De ce fait, une procédure allégée d'étalonnage comprenant l'injection d'un seul point de gamme en début de chaque série d'échantillons suffit à garantir une bonne justesse des résultats, même si celle-ci est difficile à quantifier du fait de l'absence de solutions standard certifiées.

Les trois méthodes susceptibles d'être mises en œuvre par l'analyseur Shimadzu[®], TOC 5050A (COD = CT – CI; NPOC, NPIW) ont été testées. Seule la méthode COD = CT – CI permet de doser la totalité du compartiment "matière organique dissoute" des eaux douces naturelles. Les deux autres ne permettent pas d'appréhender les molécules les plus volatiles, les différences pouvant aller jusqu'à 25%.

Enfin, des tests concernant les modalités de préparation et de conservation des échantillons ont été réalisés. Les résultats montrent que pour des eaux peu chargées en matière organique (COD < 2 mg.L⁻¹), l'absence de filtration in situ ne modifie pas la teneur du COD, même après des temps de conservation aussi long que 2 mois. Pour des eaux plus chargées comme des eaux du sol, la filtration retardée est susceptible d'engendrer des écarts importants (>5%) entre valeurs mesurées et valeurs vraies. Dans ce cas, l'opérateur soucieux de produire des résultats justes sera enclin à filtrer les eaux directement sur le terrain et à réduire au maximum l'intervalle de temps entre le prélèvement et l'analyse.

CHAPITRE VII

BIBLIOGRAPHIE

- G.A. Alken (1992) Chloride interference in the analysis of dissolved organic carbon by the wet oxidation method. *Environmental Science & Technology* **26**: 2435-2439.
- A. Brandstetter, R.S. Sletten, A.I. Mentler & W. W. Wenzel (1996) Estimating dissolved organic carbon in natural waters by UV absorbance (254 nm). *Z. Pflanzenernähr. Bodenk.* **159**: 605-607.
- M.H. Chantigny (2003) Dissolved and water-extractable organic matter in soils: a review on the influence of land use and management practices. *Geoderma* **113**: 357-380.
- R.M. Gershey, M.D. Mackinson, P.J. Williams, & R.M. Moore (1979) Comparison of three oxidation methods used for the analysis of the dissolved organic carbon in seawater. *Marine Chemistry* **7**: 289-306.
- D.O. Hessen & L.J. Tranvik (1998) Aquatic Humic Substances. Ecological Studies 133, Springer, Berlin. 347 p.
- M. Jansson (1998) Nutrient limitation and Bacteria – Phytoplankton interactions in humic lakes. In Aquatic Humic Substances, D.O. Hessen & L.J. Tranvik (Eds.), Ecological Studies 133: 177-195.
- K.M. Jenjins, A.J. Vanderwielen, J.A. Armstrong, L.M. Leonard, G.P. Murthy & N.A. Piroos (1996) Application of total organic carbon analysis to cleaning validation. *PDA Journal of Pharmaceutical Science and Technology* **50** (1):, 6-15.
- R.I. Jones (1998) Phytoplankton, Primary Production and Nutrient Cycling. In Aquatic Humic Substances, D.O. Hessen & L.J. Tranvik (Eds.), Ecological Studies 133: 145-175.
- K. Kalbitz, S. Slinger, J.H. Park, B. Michakzik & E. Matzner (2000) Controls on the dynamics of dissolved organic matter in soils: a review. *Soil Science* **165** (4): 277-304.
- J.A. Leehneer & J.P. Croué (2003) Characterizing dissolved aquatic organic matter. *Environmental Science & Technology* **1**:19-26.
- E.M. Murphy & J.M. Zachara (1995) The role of sorbed humic substances on the distribution of organic and inorganic contaminants in groundwater. *Geoderma* **67**: 103-124.
- J.L. Sarmiento & N. Gruber (2002) Sinks for anthropogenic carbon. *Physics Today* (55) **8**: 30-36.
- F.J. Stevenson (1994) Humus Chemistry. Wiley, New York.
- Y. Sugimura & Y. Suzuki (1988) A high-temperature catalytic oxidation method for the determination of non volatile dissolved organic carbon in seawater by direct injection of a liquid sample. *Marine Chemistry*, **24**: 105-131.
- M.A. Strega, L. Stinger, B.T. Farrell & A.L. Lagu (1996) Total organic carbon analysis of swab samples for the cleaning validation of bioprocess fermentation equipment. *Biopharm.*

- E. M. Thurman (1985) Organic geochemistry of natural waters. Martinus Nijhoff/Dr.W.Junk Publishers, Dordrecht.
- E. T. Peltzer, B.Fry, PH.Doering, JH.McKenna, B. Norman, U.Li Zweifel (1996) A comparison of method for the measurement of dissolved organic carbon in natural waters. *Marine chemistry*, **54**: 85-96
- G Cauwet. Determination of dissolved organic carbon and nitrogen by high temperature combustion.

Publications internes SHIMADZU®

- **Determination of the total organic carbon (TOC) in solid samples;** T. M. L. DANG, Prof. HORN and G. BÄURLE
- **Cleaned flue gas analysis of an incineration plant by TOC;** P. SCHILLING, B. BÖHME, R. BARCHET and G. BÄURLE
- **TOC determination by the addition method $TOC = POC + NPOC$;** G. BÄURLE and E. KUBIS
- **Determination of the TOC content in landfill leachate;** G. BÄURLE and A. PAUL
- **Determination of organic carbon in ultra pure water;** E. KUBIS and G. BÄURLE
- **TOC-Analysis von Trinkwasser;** G. BÄURLE
- **TOC Analyses for purified . Water for injection and clean- in- place applications;** J. STRAIT, and G. BÄURLE
- **Determining the correct concentrations of TOC in purified water and water for injection;** M. A. BURNS, R. CLIFFORD, J. STRAIT, and G BÄURLE
- **POC measurement with TOC-4000 to prevent explosive gas mixture in closed wastewater systems;** B. RENTROP