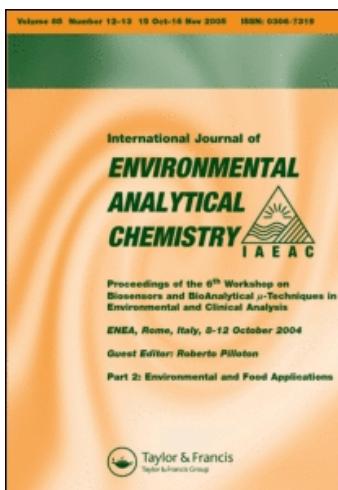


This article was downloaded by:
On: 19 January 2011
Access details: Access Details: Free Access
Publisher Taylor & Francis
Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



International Journal of Environmental Analytical Chemistry

Publication details, including instructions for authors and subscription information:
<http://www.informaworld.com/smpp/title~content=t713640455>

Comparaison de Differentes Methodes Analytiques Appliquees au Dosage des Hydrocarbures Dissousdans L'Eau L'etatde Traces

J. Ducreux^a; R. Boulet^a; N. Petroff^a; J. C. Roussel^a

^a Institut Français du Pétrole, Rueil, Malmaison, France

To cite this Article Ducreux, J. , Boulet, R. , Petroff, N. and Roussel, J. C.(1982) 'Comparaison de Differentes Methodes Analytiques Appliquees au Dosage des Hydrocarbures Dissousdans L'Eau L'etatde Traces', International Journal of Environmental Analytical Chemistry, 12: 3, 195 – 209

To link to this Article: DOI: 10.1080/03067318208078327

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/03067318208078327>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

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

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

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

Comparaison de Différentes Méthodes Analytiques Appliquées au Dosage des Hydrocarbures Dissous dans L'Eau à L'état de Traces[†]

J. DUCREUX, R. BOULET, N. PETROFF and J. C. ROUSSEL

Institut Français du Pétrole, 92596 Rueil-Malmaison, France

(Received January 26, 1982)

Many physical-chemical methods are employed for the evaluation of trace hydrocarbons dissolved, in underground or surface waters.

Comparison is done of three techniques chosen amongst the most commonly used in the studies conducted on water pollution caused by oil products:

- infrared spectroscopy;
- ultraviolet spectrofluorimetry;
- gas chromatography.

To enable the application of these techniques to very low concentrations of hydrocarbon all these techniques require a concentration step.

This can be carried out, either by the liquid-liquid extraction of the hydrocarbons with the assistance of an organic solvent and in this case, the concentration ratios are poor, or by the trapping technique, where the hydrocarbon concentration is effected by adsorption on a resin, followed by desorption by a relatively small amount of an appropriate organic solvent. The water amounts so treated can be 10 to 100 larger than those treated by a liquid-liquid extraction.

A trapping system is described which has been used in an initial phase for the detection and quantitation of aromatic hydrocarbons up to C₉. The operational conditions are described for the measurement of heavier hydrocarbons (sampled water quantity and flow, desorption solvent, amount of resin).

The importance of the concentration method and of the sensitivity of the analytical techniques chosen for the definition of the detection threshold of the dissolved hydrocarbons is pointed out.

In addition to the detection level problems for certain types of hydrocarbons, the selectivity of these techniques is considered.

[†]Presented at the workshop on the Chemistry and Analysis of Hydrocarbons in the Environment, Barcelona, November 1981.

In conclusion, the various methods are compared amongst themselves from the point of view of their application, of the quality of the results which are obtained and of their applicability to the different real water samples polluted by hydrocarbons.

KEY WORDS: Water pollution; hydrocarbons; trapping; extraction.

INTRODUCTION

La mesure de la concentration des hydrocarbures dissous dans l'eau s'est longtemps effectuée par gravimétrie (méthode du Dr Coin)¹ puis par spectrométrie infra-rouge (norme Afnor 90203),² la recherche de concentrations de plus en plus faibles (de l'ordre de 10 µg/l) et également de produits plus nocifs tels que les hydrocarbures aromatiques polynucléaires, a entraîné l'utilisation de la spectrofluorimétrie ultraviolette.^{3,4,5,6} Aucune de ces deux méthodes spectrales ne peut prétendre analyser la totalité des hydrocarbures dissous. L'emploi de la chromatographie en phase gazeuse, avec un détecteur approprié, permet de s'affranchir d'un étalonnage, à condition que tout le produit injecté soit élué de la colonne. Nous avons comparé ces différentes méthodes dans le cas d'une pollution pétrolière artificielle.

Nous avons utilisé deux méthodes de concentration:
—l'extraction liquide-liquide;
—l'adsorption sur résine macromoléculaire, suivie d'une désorption par un solvant approprié.

Etant donné les faibles quantités d'eau traitées par extraction liquide-liquide cette méthode fournit des rapports de concentration faibles (environ 20 fois) et nécessite l'utilisation de méthodes de détection sensibles.

Depuis plusieurs années, de nombreuses publications, relatives à l'analyse des polluants, rapportent l'utilisation de résines poreuses de polymères comme adsorbants de composés organiques solubles dans l'eau à l'état de traces. Ainsi plusieurs auteurs ont mis en évidence la récupération des hydrocarbures aromatiques en utilisant la résine XAD-2.^{7,8,9,10} Parmi ceux-ci Petroff *et coll.*^{11,12} se sont attachés à doser les hydrocarbures aromatiques légers dans des nappes phréatiques polluées, d'autres auteurs tels que Strup *et coll.*¹³ ont étudié la séparation d'hydrocarbures aromatiques plus lourds, dans des eaux polluées principalement par des hydrocarbures aromatiques polynucléaires.

C'est en s'appuyant sur ces travaux, que nous avons choisi ce type de résine pour piéger les hydrocarbures totaux dissous. Cette méthode de concentration, par l'obtention de taux de concentration plus élevés que l'extraction liquide-liquide, devrait permettre d'abaisser le seuil de

détection de certaines techniques de dosages. Cette méthode nécessite une étude du débit de filtration de l'eau et de la technique de désorption afin d'optimiser les taux de piégeage et de récupération.

PARTIE EXPERIMENTALE

Preparation des échantillons

Le Système de Simulation de la Pollution: La pollution de l'eau douce a été effectuée dans un bac en acier galvanisé d'une contenance de 6 m³ et d'un diamètre de 2,20 m. L'eau utilisée est celle distribuée par la ville de Rueil-Malmaison. Le polluant est versé à la surface. L'homogénéisation des hydrocarbures dissous dans la colonne d'eau est effectuée par une pompe "Japsco" d'une puissance de 2 CV. L'eau prélevée à une vingtaine de centimètres sous la surface libre est refoulée dans le fond du bac. Ce dispositif permet une homogénéisation sans mettre en suspension de particules d'hydrocarbures. A la sortie de la pompe un "by-pass" muni d'une vanne à pointeau permet de prélever l'eau du bac à différents débits. Les pièges de concentration sont fixés à ce dispositif. Un compteur Micro-oval II (Emerson Electrique-France SA) est utilisé afin de connaître le volume d'eau prélevé lors de l'utilisation des pièges de concentration.

Caractéristiques du Polluant: Le polluant est constitué d'une coupe d'un pétrole brut Nigerian Light isolée par distillation et dont l'intervalle de point d'ébullition est compris entre 240 et 480°C.

L'élimination de la fraction supérieure à 480°C permet de supprimer les composés polaires et les asphaltènes et d'obtenir ainsi une coupe pétrolière constituée d'hydrocarbures dosables par chromatographie en phase gazeuse. L'élimination de la fraction légère déjà étudiée, correspond au soin d'éviter les pertes par évaporation.

Un fractionnement de cette coupe par grandes familles chimiques a été effectué par chromatographie liquide basse pression. La répartition est la suivante:

| | |
|-----------------------------|---------|
| —hydrocarbures saturés: | 67% pds |
| —hydrocarbures aromatiques: | 27% pds |
| —résines: | 6% pds |

L'analyse, par spectrométrie de masse, de la fraction: hydrocarbures saturés, nous a permis d'obtenir la répartition suivante (en % vol.):

| | |
|------------------------|------|
| —(n + iso) paraffines: | 35,7 |
| —naphtènes à 1 noyaux: | 7,7 |
| —naphtènes à 2 noyaux: | 8,5 |

| | |
|------------------------|-----|
| —naphtènes à 3 noyaux: | 6,9 |
| —naphtènes à 4 noyaux: | 5,2 |
| —naphtènes à 5 noyaux: | 2,1 |
| —naphtènes à 6 noyaux: | 0,9 |

Par cette méthode, nous avons également déterminé, à partir de la fraction hydrocarbures aromatiques, les teneurs en mono, di, tri+polyaromatiques respectivement égales à 6,5; 11,3; 9,2 % pds.

Méthodes de concentration

La Fig. 1 rassemble les modes opératoires suivis selon la technique d'analyse choisie.

Extraction Liquide-Liquide: L'extraction s'effectue dans une ampoule à décanter en agitant l'eau et le solvant pendant dix minutes.

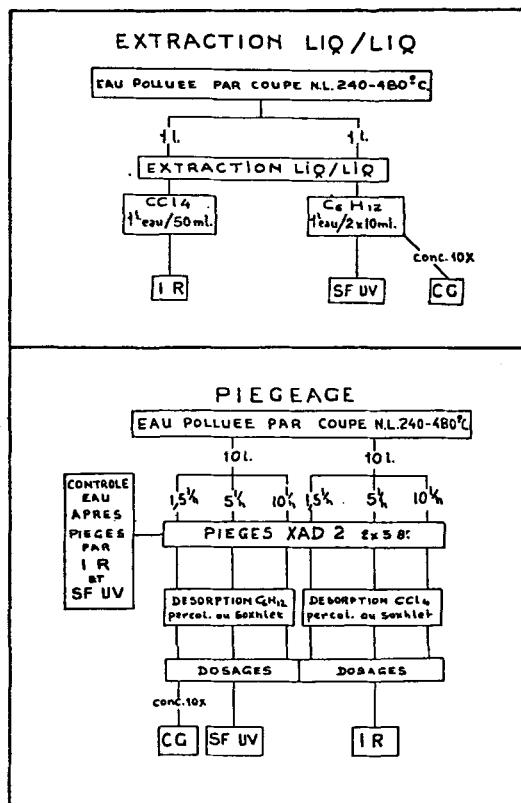


FIGURE 1 Schéma d'expérimentation.

Deux types de solvants sont utilisés pour extraire les hydrocarbures:

- le tétrachlorure de carbone (Merck pour spectrométrie—Art. 2209), lorsque le dosage est effectué par spectrométrie infra-rouge.
Dans ce cas le rapport eau/solvant est de 1 1/50 ml, soit un rapport de concentration de 20.
- le cyclohexane (Pestipur de SDS—13124 Peypin) pour les dosages effectués par spectrofluorimétrie UV (SFUV) et par chromatographie en phase gazeuse (CPG) en traitant 1 litre d'eau par deux fois 10ml de solvant, soit un rapport de concentration de 50.
La pureté du solvant est testée par chromatographie en phase gazeuse dans les mêmes conditions opératoires que celles utilisées pour le dosage des extraits (solvant concentré 10 fois avant injection) (Fig. 2(a)).

Piégeage sur Résine Adsorbante

● *Adsorption* Le système est constitué d'un piége en acier de 38 cm de longueur, d'un diamètre intérieur de 10 mm, et rempli de 10 g de résine Amberlite-XAD-2 (Rohm et Haas-France SA). Avant utilisation la résine est mise dans une colonne (diamètre intérieur: 3 cm) et nettoyée par percolations successives de méthanol, de dichlorométhane, de tétrachlorure de carbone et de cyclohexane. Après ce traitement, on effectue une désorption comme pour un piége réel et on analyse l'extrait par chromatographie en phase gazeuse dans les mêmes conditions analytiques que pour les extraits réels (Fig. 2(b)).

Le piége contenant la résine est obturé aux deux extrémités par un bouchon de laine de verre (préalablement nettoyée par passage au soxhlet avec du tétrachlorure de carbone) maintenu par une grille métallique en acier inoxydable et un raccord union en acier.

Ce piége est monté sur le "by-pass" du système de pompage de l'eau du bac. Une vanne pointeau permet de régler les débits qui seront de 1,5; 5 et 10 l/h.

Le volume d'eau filtrée est de 10 litres quel que soit le débit choisi.

● *Désorptions* Pour désorber les hydrocarbures fixés sur la résine, deux méthodes ont été employées.

—*Désorption par simple percolation d'un solvant organique*

Elle se fait en sens inverse du prélèvement d'eau. L'élution des hydrocarbures adsorbés sur la résine s'effectue par 50 ml de tétrachlorure de carbone pour les dosages par spectrométrie infra-rouge ou par 30 ml de cyclohexane pour les dosages par spectrofluorimétrie UV et chromatographie en phase gazeuse.

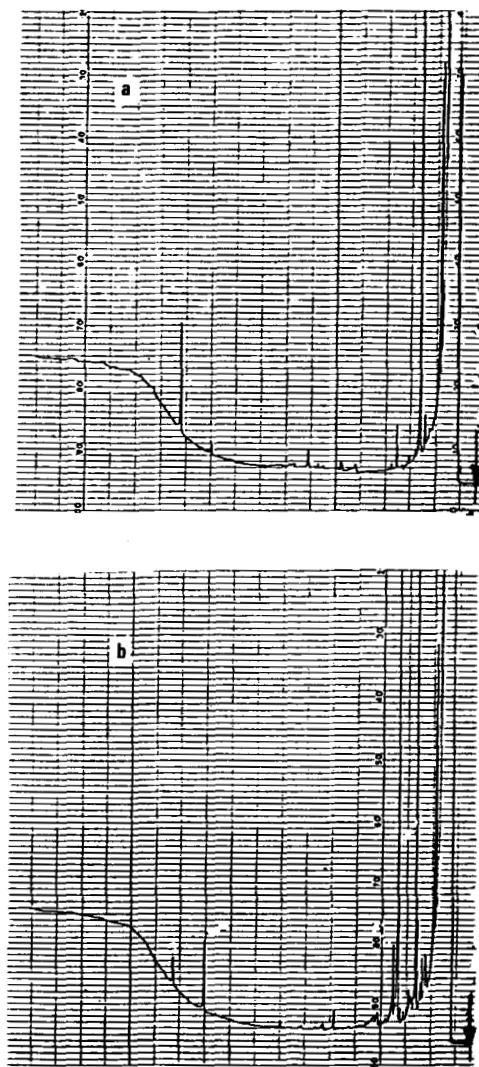


FIGURE 2 Chromatogrammes tests: (a) du cyclohexane "PESTIPUR"; (b) du cyclohexane après extraction de la résine XAD-2 avant les essais de piégeage.

—Désorption en continu à l'aide d'un soxhlet modifié

Nous utilisons un soxhlet modifié (Fig. 3). La résine contenue dans le piège est transvasée dans le soxhlet. Le volume de solvant utilisé est de 50 ml, le temps d'extraction est de 8 h.

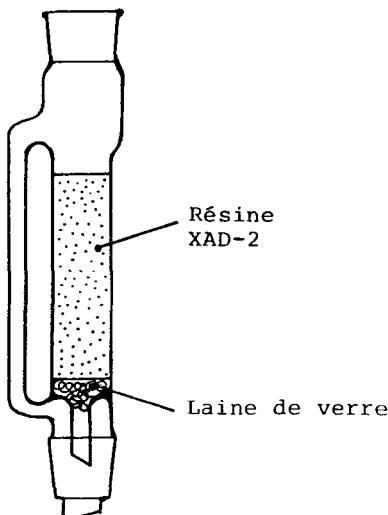


FIGURE 3 Appareil soxhlet modifié (extraction en continu de la résine XAD-2).

Techniques de dosage

Chromatographie en Phase Gazeuse (CPG): Le chromatographie utilisé est un appareil Carlo-Erba-Fractovap 4160 équipé d'un injecteur "on-column" et d'un détecteur à ionisation de flamme. Le volume injecté est de 1 μl . La séparation se fait sur une colonne capillaire de verre Cp SIL 5 (Chrompack France SA) dont la longueur est de 27 mètres, le diamètre intérieur de 0,3 mm et l'épaisseur du film de 0,29 micron. La programmation de température s'effectue de 60°C à 310°C à une vitesse de programmation de 10°C/mn.

L'intégration des pics est faite par un ordinateur Hewlett Packard 3354.

Le dosage quantitatif est effectué par ajout d'un standard interne (le n-décane) dans l'extrait au cyclohexane; celui-ci est concentré 10 fois avant analyse.

Spectrofluorimétrie UV (SFUV): L'appareil utilisé est un spectrofluorimètre Fica 55 MK II. Les conditions expérimentales sont fixées dans la méthode Igoss.¹⁴ Pour la longueur d'onde d'excitation $\lambda_{\text{exc}} = 310 \text{ nm}$, on enregistre la spectre d'émission et on mesure le signal à $\lambda_{\text{ém}} = 360 \text{ nm}$. Les mesures se font à température ambiante.

L'étalonnage est effectué soit à partir de la coupe pétrolière Nigerian Light 240–480°C dans le cyclohexane, soit à partir de la fraction aromatique de cette même coupe diluée dans le même solvant (Fig. 4).

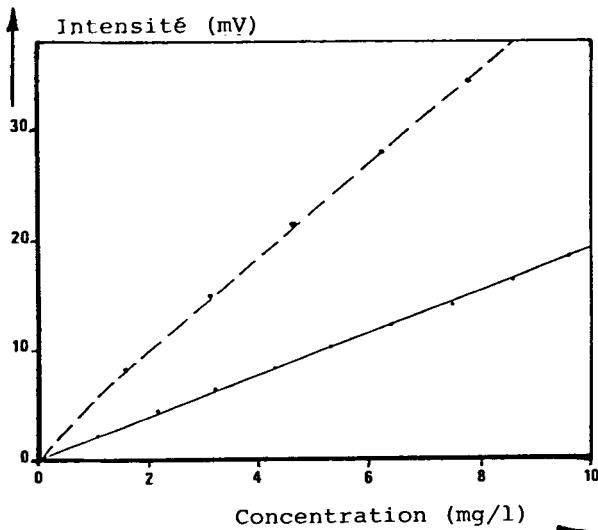


FIGURE 4 Courbe d'étalonnage de la spectrofluorimétrie ultra-violette. —: à partir de la coupe Nigerian Light 240–480°C. ---: à partir de la fraction aromatique de cette coupe.

Spectrométrie Infra-rouge (IR): Le spectromètre employé est un Beckman 4240 avec possibilité d'expansion d'échelle en ordonnée.

La méthode de dosage utilisée est voisine de la méthode Afnor 90 203,² seule la purification sur floril en a été supprimée. Les cellules sont en quartz de 1 et 5 cm de trajet optique. Le dosage se fait en différentiel, l'absorbance est mesurée à 2925 cm^{-1} . La concentration en hydrocarbures dans l'extrait est déterminée par comparaison avec les courbes d'étalonnages établies soit avec la coupe polluante, soit avec sa fraction aromatique (Fig. 5).

RESULTATS

Les résultats obtenus figurent dans les tableaux 1 et 2. Le tableau 1 regroupe les concentrations en hydrocarbures obtenues après les extractions liquide-liquide pour trois essais indépendants.

Chacun de ces essais a été fait en même temps qu'un essai de piégeage, de manière à contrôler la variation possible du degré de pollution du bac d'expérience.

Le tableau 2 rassemble, d'une part les concentrations en polluant retrouvées après piégeage à différents débits et d'autre part les taux d'adsorption et de désorption. Ceux-ci ont été mesurés après extraction

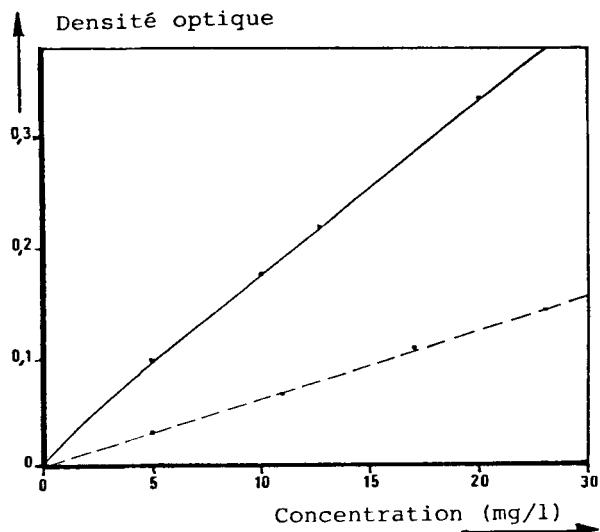


FIGURE 5 Courbe d'étalonnage de la spectrométrie infra-rouge. —: à partir de la coupe Nigerian Light 240-480°C. ---: à partir de la fraction aromatique de cette coupe.

TABLEAU I

Extraction liquide-liquide sur 1 litre d'eau, teneurs en hydrocarbures dissous dans l'eau ($\mu\text{g/l}$)

| CP G | | SF UV | | IR |
|---------------------|-------------------------|---------------------|-------------------------|---------------------|
| Etalon interne nC10 | Etalon charge polluante | Etalon fract. arom. | Etalon charge polluante | Etalon fract. arom. |
| 300 | 237 | 101 | 77 | 252 |
| 280 | 247 | 106 | 54 | 176 |
| 300 | 245 | 105 | 53 | 173 |

liquide-liquide par la spectrofluorimétrie UV, en raison de sa plus grande sensibilité.

On définit:

- *le taux de piégeage*: pourcentage des teneurs en hydrocarbures dans l'eau en amont et en aval du piège;
- *le taux de désorption*: pourcentage entre la teneur en hydrocarbures désorbés et celle des hydrocarbures réellement adsorbés.

TABLEAU II
CONCENTRATION PAR PIEGEAGE XAD-2
Volume d'eau filtrée: 10 litres
Influence du débit

| Débits l/h | Contrôle par SF UV | | Teneurs en hydrocarbures ($\mu\text{g/l}$ eau) | | | | | |
|---------------|----------------------------|------------------------------|---|-------------------------------|---------------------------|-------------------------------|---------------------------|---------------------------|
| | Taux de piégeage (%) | Taux de désorption (%) | CPG | | SF UV | | IR | |
| | | | Etalon interne nC10 | Etalon charge polluante | Etalon fract. arom. | Etalon charge polluante | Etalon fract. arom. | Etalon fract. arom. |
| 1,5 | 93 | 58 (soxhlet) | 133 | 127 | 50 | 128 | 398 | |
| 5 | 79 | 39 (percolation) | 87 | 76 | 30 | 152 | 472 | |
| 10 | 79 | 79 (soxhlet) | 152 | 154 | 61 | 112 | 348 | |

DISCUSSION

Extraction liquide-liquide

Les teneurs mesurées par spectrométrie infra-rouge avec la coupe entière comme étalon sont très inférieures à celles trouvées par les deux autres méthodes. Ce résultat est explicable par le principe même du dosage puisque la méthode infra-rouge ne détecte, à la longueur d'onde de mesure (2925 cm^{-1}) que les CH , CH_2 , CH_3 des groupes saturés. Dans ces coupes pétrolières, les hydrocarbures aromatiques, qui sont en quantité importante, sont mal pris en compte, car ils ne comportent que des chaînes alkyles courtes de quelques atomes de carbone. Par ailleurs les hydrocarbures dissous ne forment pas une partie aliquote du mélange employé pour la pollution et les hydrocarbures aromatiques sont plus solubles que les saturés, ce qui diminue encore la concentration que l'on peut calculer par infra-rouge.

Les résultats trouvés par chromatographie et spectrofluorimétrie ultraviolette semblent proches les uns des autres, il faut cependant se garder de conclure à leur quasi identité: en effet si la chromatographie, dans les conditions où nous avons travaillé, semble doser la totalité du polluant, la spectrofluorimétrie, elle, est encore plus sélective que l'infra-rouge mais dans un sens opposé: elle ne répond qu'aux hydrocarbures aromatiques polynucléaires et de plus avec un coefficient de sensibilité très différent selon les espèces d'hydrocarbures.

Tels qu'ils apparaissent ces résultats indiquent clairement une solubilité dans l'eau nettement plus élevée pour les hydrocarbures aromatiques. En spectrométrie I.R., le dosage à partir de la fraction aromatique, donne une concentration plus élevée (elle est en fait multipliée par 3), chiffre optimiste bien entendu puisqu'une partie des paraffines doit être solubilisée. En spectrofluorimétrie UV, l'emploi des deux étalons conduit à un effet opposé puisque cette fois un même poids de référence (fraction aromatique) donne un signal plus intense que pour la coupe intégrale et de fait, le résultat est divisé par deux (facteur 2 et non facteur 3 comme l'IR car les hydrocarbures mono-aromatiques montrent peu ou pas de fluorescence).

Ceci nous ramène à des chiffres plus cohérents en ce qui concerne les méthodes spectrales, mais qui restent bien inférieurs à ceux trouvés par CPG. Ces différences tiennent évidemment au fait que chaque méthode ne dose pas les mêmes produits et de ce point de vue, toujours dans notre étude, la CPG paraît plus appropriée puisque plus générale. Actuellement, elle apparaît moins sensible: dans nos conditions opératoires le chromatogramme est très étalé, ce qui permet d'avoir une information descriptive sur la qualité du polluant, mais diminue la détectabilité en hydrocarbures totaux. A titre indicatif, sur une extraction liquide-liquide, compte tenu des rapports de concentration employés, on peut évaluer les limites de sensibilité (en $\mu\text{g} \cdot \text{hydrocarbures/l'eau}$) à 1 pour la SFUV, à 20 pour l'IR, à 100 pour la CPG. C'est ainsi que nous avons été amenés à concentrer davantage les hydrocarbures avant leur quantification par CPG.

Piegeages

En passant une eau contaminée sur une colonne de résine macromoléculaire, lipophile et hydrophobe, telle que l'amberlite XAD-2, les composés organiques sont adsorbés et concentrés dans le rapport volume d'eau filtrée sur volume du solvant d'extraction.

Les différents bilans ont été calculés à partir des teneurs déterminées sur l'eau, par extraction liquide-liquide, avant et après le piège. La mesure finale a été faite par spectrofluorimétrie UV, seule capable de détecter les hydrocarbures dans l'eau filtrée. Les résultats sont consignés dans le Tableau II.

Pour l'adsorption le meilleur taux de piégeage est obtenu pour le débit le plus lent (1,5 l/h) au-delà, il décroît pour se stabiliser aux environs de 79%. Le temps de contact eau-résine joue donc un rôle important dans l'efficacité du piégeage et un débit inférieur à 5 l/h semble recommandé.

Il nous faut souligner que le nombre d'expériences est limité et que les conclusions concernant la désorption, surtout par la méthode d'extraction en continu, doivent être considérées avec prudence. En tout état de cause cette technique donne de meilleurs rendements que la percolation simple mais quelques artefacts nous ont montré que nous ne la maîtrisons pas encore complètement. En particulier, nous avons constaté qu'il est très important de veiller à un réglage constant et suffisamment lent du reflux car la présence d'air dans la résine crée dans celle-ci des chemins préférentiels qui nuisent au bon rendement de la désorption.

Dans les calculs de rendement par spectrofluorimétrie on est amené à supposer que les hydrocarbures piégés (ou non piégés) sont partie aliquote des hydrocarbures dissous ce qui n'est pas prouvé dans l'état actuel de l'étude. Cette restriction paraît cependant mineure puisque les teneurs obtenues par CPG ou par SFUV restent proches.

Pour ce qui est des quantités d'hydrocarbures mesurées, ici encore les quantités trouvées par CPG et SFUV sont très proches l'une de l'autre, mais il nous faut renouveler la mise en garde au sujet de la similitude de ces résultats, nous en voulons pour preuve la différence entre les chromatogrammes de la charge, de l'extrait séparé par extraction liquide-liquide et de l'extrait du piège (Fig. 6a, b, c). On y voit nettement que la nature des hydrocarbures a changé (en particulier la plus grande partie des paraffines normales ne s'est pas dissoute) et qu'il est illusoire de doser l'extrait en prenant la charge pour référence, dans le cas du dosage spectrofluorimétrique. Pour la chromatographie en phase gazeuse ceci a peu d'importance, car les réponses des divers types d'hydrocarbures sont peu différentes les unes des autres.

Si l'on s'attache aux valeurs absolues mesurées, on s'aperçoit que le piégeage donne des valeurs à peu près deux fois plus faibles que l'extraction liquide-liquide. Les valeurs trouvées par spectrométrie IR (Tableau II) sont beaucoup trop élevées. Cet excès pourrait être causé par la présence dans l'eau utilisée de composés qui ne sont pas des hydrocarbures et concentrés sur la résine au cours du piégeage: c'est ainsi que dans des essais antérieurs des composés chlorés légers à faible nombre de carbones avaient été mis en évidence dans l'eau.

CONCLUSION

Pour le dosage des hydrocarbures dissous dans l'eau, l'extraction liquide-liquide apparaît comme une bonne méthode de concentration des hydrocarbures et même si le rapport eau/solvant reste relativement faible ($=20$) il n'est pas indispensable, comme le montre le Tableau I, de recourir aux méthodes globales plus sensibles dans le cas de mélanges

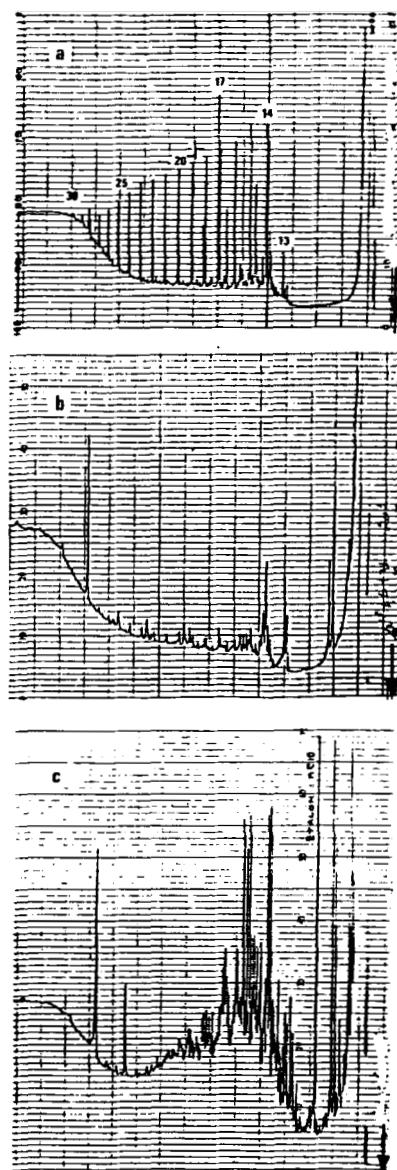


FIGURE 6 Chromatogrammes: (a) du polluant (coupe Nigerian Light 240–480°C). (b) des hydrocarbures dissous dans l'eau, séparés par extraction liquide–liquide. (c) des hydrocarbures dissous dans l'eau, concentrés sur piége de résine XAD-2.

complexes: on voit que la chromatographie en phase gazeuse convient parfaitement à des concentrations de 200 à 100 ppb. En fait, le choix d'une des méthodes dépendra du problème posé, des considérations de disponibilité d'appareillage et de délai d'obtention des résultats, mais la chromatographie est la méthode la plus universelle dans la mesure où la totalité du polluant est éluee ce qui semble devoir être le cas si l'on ne considère que les hydrocarbures dissous, à l'exclusion de toute émulsion. En tout état de cause, l'examen des teneurs mesurées par extraction liquide-liquide montre des valeurs extrêmes différant d'un facteur 2 au plus, ce qui paraît tout à fait acceptable compte tenu du niveau de pollution étudié.

Pour des concentrations inférieures à 50 ppb la spectrofluorimétrie UV convient, avec les restrictions citées plus haut, qui concernent la haute sélectivité de la méthode. Pour ces teneurs le dosage par chromatographie gazeuse devient difficile et nécessite un taux d'enrichissement plus élevé; le piégeage sur résines est alors impératif, ce qui justifie la poursuite de nos études pour améliorer l'efficacité du piégeage et le taux de récupération des hydrocarbures adsorbés.

References

1. Norme T Afnor 90202, Effluents aqueux des raffineries de pétrole—Dosage des matières organiques en suspension dans l'eau extractibles à l'hexane.
2. Norme T Afnor 90203, Fév. 1979, Effluents aqueux des raffineries de pétrole—Dosage des hydrocarbures totaux.
3. D. C. Gordon and P. D. Keizer, Technical report No. 448, Department of the Environment, Fisheries and Marine Service, Marine Ecology Laboratory, Bedford Institute of Oceanography, Dartmouth, Nova Scotia, (1974).
4. P. D. Keizer, D. C. Gordon Jr. and J. Dale, *J. Fish. Res. Board Can.*, **34**, 347–353 (1977).
5. U. Franck, *Analyt. Quality Contr. Newslet.*, U.S. Environmental Protection Agency, Cincinnati, Ohio, **18**, 9–10 (1973).
6. R. J. Law, *Mar. Pollut. Bull.*, **12**, 5, 153–157 (1981).
7. G. A. Junk, J. J. Richard, M. D. Griesen, D. Witiak, J. L. Witiak, M. D. Arguello, R. Vick, H. J. Suee, J. S. Fritz and G. U. Galder, *J. Chromatogr.*, **99**, 745–762 (1974).
8. C. D. Chriswell, R. L. Ericson, G. A. Junk, K. W. Lee, J. S. Fritz and H. J. Svec, *J. Amer. Water Works Assoc.*, **69**, 674–699 (1977).
9. S. F. Stefan and J. F. Smith, *Water Res.*, **11**, 339–342 (1977).
10. B. Olufsen, Polynuclear aromatic hydrocarbons: chemistry and biological effects. International Symposium on polynuclear aromatic hydrocarbons, 4th Battelle Columbus Laboratories, 333–343 (1979).
11. N. Petroff and C. Gatellier, Concawe—UCSIP project, IFP Report No. 25 346, (1977).
12. N. Petroff, Rapport IFP No. 25 502, (1977).
13. P. E. Strup, J. E. Wilkinson and P. W. Jones, Polynuclear aromatic hydrocarbons, Carcinogenesis, Raven Press, New York, **3**, 131–138 (1978).

14. International Oceanographic Commission/World Meteorological Office. Guide to the Operational procedures for the IGOSS project on marine pollution (petroleum) monitoring—UNESCO Paris, (1976).

Résumé

De nombreuses méthodes physico-chimiques sont employées pour doser les hydrocarbures dissous, à l'état de traces, dans les eaux souterraines ou de surface.

Trois techniques, choisies parmi les plus couramment utilisées dans les études de pollution des eaux par des produits pétroliers, sont comparées: la spectrométrie infra-rouge, la spectrofluorimétrie ultra-violette, la chromatographie en phase gazeuse. Pour être appliquées à des dosages d'hydrocarbures à faible concentration ces techniques nécessitent toutes une phase de concentration. Celle-ci peut s'effectuer, soit par extraction liquide-liquide, soit par piégeage sur résine. Cette dernière technique permet d'envisager des rapports de concentrations supérieurs à ceux obtenus par extraction liquide-liquide. On décrit un système de piégeage dont la mise au point a été faite pour détecter les hydrocarbures légers jusqu'en C9 dans une nappe phréatique polluée. Les conditions opératoires requises pour doser les hydrocarbures plus lourds (volume et débit d'eau échantillonée, nature du solvant de désorption) sont décrites.

L'importance simultanée de la méthode de concentration, de la sensibilité et de la sélectivité des techniques analytiques choisies a été mise en évidence pour la définition des seuils de détection des hydrocarbures dissous. Dans le cas d'une pollution artificielle provoquée par une coupe pétrolière 240–280°C les résultats obtenus par les différentes techniques proposées sont comparés, leur représentativité pour le dosage des hydrocarbures dissous est discutée.