

# Analyse des hydrocarbures volatils dans l'eau par entraînement gazeux

## Application de la technique de Grob (\*)

M. MARCHAND et J.-Cl. CAPRAIS

Centre Océanologique de Bretagne, CNEXO, B.P. 337, 29273 Brest

### SUMMARY

#### Gas stripping analysis of volatile hydrocarbons in water. Application of the Grob's procedure

The analysis of volatile organic substances requires a specific methodology. We have taken up the Grob's procedure [1]. Enrichment of the volatile trace organics is performed by close-loop gaseous stripping followed by absorption on a microcharcoal filter. The organic substances are eluted from the charcoal by 15  $\mu$ l of carbon disulfide and analyzed by high resolution gas chromatography. The recovery of the method (trapping from water, desorption from activated charcoal) is determined for different kinds of volatile organic compounds: saturated hydrocarbons ( $n$ -C<sub>7</sub> to  $n$ -C<sub>19</sub>), aromatic hydrocarbons (benzene, naphthalene and alkylated compounds) and chloro-aromatic hydrocarbons of benzene and naphthalene.

### RÉSUMÉ

L'analyse des substances organiques volatiles dans l'eau nécessite une méthodologie particulière. Nous avons adopté la méthode mise au point par Grob [1] qui consiste à réaliser une extraction par entraînement gazeux et une préconcentration sur un microfiltre en charbon actif. Les substances volatiles sont ensuite éluées par 15  $\mu$ l de sulfure de carbone et identifiées par chromatographie en phase gazeuse à haute résolution. Le rendement de la méthode (extraction de l'eau, désorption du charbon actif) a été calculé pour différents types de substances volatiles: hydrocarbures saturés ( $n$ -C<sub>7</sub> à  $n$ -C<sub>19</sub>), hydrocarbures aromatiques (benzène, naphthalène et dérivés alkylés), hydrocarbures aromatiques chlorés dérivés du benzène et du naphthalène.

### INTRODUCTION

Les deux grandes classes de polluants organiques les plus critiques pour l'environnement marin sont les hydrocarbures et les hydrocarbures halogénés. Il convient en plus de distinguer deux catégories distinctes par la méthodologie à mettre en œuvre pour les analyser: (i) les substances volatiles, (ii) les substances extractibles de plus haut poids moléculaire.

Jusqu'en 1977, aucun travail relatif à l'étude des substances organiques volatiles n'est relevé dans la littérature [2]. Pourtant ce type d'étude peut répondre à des préoccupations bien réelles tant au niveau des pollutions chroniques et diffuses qu'à celui des pollutions accidentelles dans l'environnement. Il est évident que l'atmosphère joue un rôle de transfert très important des substances volatiles vers le milieu marin. Le chiffre de 600 000 t/an a été avancé pour évaluer les apports atmosphériques des dérivés du pétrole vers les océans [3], ce qui correspond à environ 10 % des apports pétroliers vers cet environne-

ment. Les hydrocarbures identifiés dans l'atmosphère sont essentiellement le benzène et ses dérivés alkylés (toluène, xylènes, etc.) [4]. L'origine de ces hydrocarbures dans l'air est attribuée en grande partie aux gaz d'échappement des automobiles. Le ruissellement en milieu urbain constitue également une source d'apport non négligeable dans les eaux côtières, 300 000 t/an selon la NAS [5].

Clark *et al.* [6] suggèrent que les gaz d'échappement des moteurs des embarcations nautiques sont une importante source d'hydrocarbures dans les eaux côtières. Enfin de façon ponctuelle, les accidents pétroliers sont à l'origine d'apports parfois importants d'hydrocarbures dissous dans l'eau de mer. Le processus de dissolution du pétrole est de plus favorable aux hydrocarbures aromatiques, composés admis comme étant les plus toxiques. Ainsi, l'exemple de la pollution de l'Amoco Cadiz [7] a montré que la phase initiale de mortalité a été provoquée surtout par le passage de masses d'eau chargées en hydrocarbures dissous et toxiques durant les premières semaines de la marée noire. Brooks [8] observe des teneurs en hydrocarbures volatils jusqu'à 400  $\mu$ g/l à proximité de la station accidentée de forage IXTOC-1 dans le golfe du Mexique. Les

(\*) Contribution n° 798 du Centre Océanologique de Bretagne.

Manuscrit reçu le 18 juin 1982, accepté le 10 février 1983.

apports des hydrocarbures halogénés volatils dans l'environnement marin par l'atmosphère et les fleuves sont loin d'être négligeables. Ceux-ci sont essentiellement utilisés comme solvants de nettoyage et de dégraissage, industriels et domestiques ( $\text{CCl}_3\text{-CH}_3$ ,  $\text{CCl}_2=\text{CHCl}$ ,  $\text{CCl}_2=\text{CCl}_2$ ) ou comme produits de synthèse ( $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CCl}_4$ , etc.). Les capacités de production annuelle au niveau mondial varient entre 0,4 et 1,0 mégatonne. Pour les substances utilisées en circuit ouvert, tels les solvants de nettoyage, les capacités de production représentent à 80-90 % les taux de dispersion dans l'environnement. Depuis 1978, une tendance est amorcée pour étudier ces types de substances dans l'environnement marin. La contribution la plus importante a été réalisée jusqu'à présent par le Woods Hole Oceanographic Institution aux États-Unis [9 à 14].

Le premier critère dans le choix d'une méthodologie est de permettre d'identifier les substances organiques volatiles dans l'eau au seuil du ng/l. Une préconcentration dynamique sur un adsorbant solide s'impose. Le principe de la méthode (« dynamic headspace », « purge and trap ») consiste à faire traverser un gaz dans un échantillon d'eau par bullage. Les substances volatiles sont entraînées par le vecteur gazeux et fixées sur l'adsorbant. Nous avons étudié la méthode de piégeage sur Tenax GC (oxyde

de poly-2,6-diphényl-*p*-phénylène) puis nous l'avons abandonnée pour la raison suivante. Toutes les substances fixées sur le piège sont ensuite transférées vers le chromatographe par désorption thermique à 250 °C, ce qui limite l'identification des substances recherchées à une seule analyse chromatographique.

Nous avons préféré adopter la méthode de préconcentration sur un microfiltre en charbon actif de 1,5 mg, telle qu'elle a été mise au point par Grob [1] et décrite par Grob et Zurcher [15]. L'échantillon d'eau est balayé par de l'air en circuit fermé. Les substances volatiles sont entraînées par le vecteur gazeux et fixées sur le piège en charbon actif. Elles sont ensuite éluées par un micro-volume de 15  $\mu\text{l}$  de disulfure de carbone ( $\text{CS}_2$ ). Le volume de l'extrait est suffisant pour effectuer au moins trois analyses chromatographiques. La méthode permet d'identifier les substances organiques volatiles dans une gamme allant, en température d'ébullition, de 80 à 350 °C, soit en hydrocarbures saturés du *n*-C<sub>7</sub> au *n*-C<sub>20</sub> (tabl. I).

Nous avons essayé cette méthode qui permet d'isoler les substances organiques volatiles dans un micro-volume de solvant organique et le procédé d'identification et d'analyse quantitative de ces substances par chromatographie en phase gazeuse à l'aide d'un détecteur à ionisation de flamme et d'une série d'éta-

TABLEAU I. — Classification des substances organiques volatiles.

TABLE I. — Classification of volatile organic substances.

Substance	Boiling Point (°C)
HAL. / ÉTHYLENE	$\text{CHCl-CHCl}$ (Trans) (50), $\text{CHCl-CHCl}$ (Cis) (50), $\text{CHCl-CCl}_2$ (70), $\text{CCl}_2\text{-CCl}_2$ (80)
HAL. / ÉTHANE	$\text{CCl}_3\text{-CH}_3$ (40), $\text{CH}_2\text{Cl-CH}_2\text{Cl}$ (60), $\text{CHCl}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ (70), $\text{CH}_2\text{Br-CH}_2\text{Br}$ (70), $\text{CHCl}_2\text{CHCl}_2$ (80), $\text{CHCl}_2\text{CCl}_3$ (80), $\text{CHBr}_2\text{CHBr}_2$ (100)
HAL. / MÉTHANE	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (40), $\text{CHCl}_3$ (60), $\text{CCl}_4$ (70), $\text{CHBrCl}_2$ (70), $\text{CH}_2\text{Br}_2$ (70), $\text{CHClBr}_2$ (80), $\text{CHBr}_3$ (100), $\text{CHCl}_3$ (60)
AROMATIQUES CHLORÉS	$\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ (130), $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$ (170), $\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_3$ (210), $\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_4$ (250), $\text{C}_6\text{HCl}_5$ (290), $\text{C}_6\text{Cl}_6$ (330)
AROMATIQUES	$\text{C}_6\text{H}_6$ (80), $\text{C}_6\text{H}_5\text{m}$ (100), $\text{C}_6\text{H}_4\text{m}_2$ (130), $\text{C}_6\text{H}_3\text{m}_3$ (160), $\text{C}_6\text{H}_2\text{m}_4$ (190), $\text{C}_6\text{Hm}_5$ (220), $\text{C}_6\text{H}_2\text{m}_2$ (250), $\text{C}_6\text{H}_3\text{m}_2$ (280)
ALCANES	$\text{C}_3$ (40), $\text{C}_4$ (70), $\text{C}_5$ (100), $\text{C}_6$ (130), $\text{C}_7$ (160), $\text{C}_8$ (190), $\text{C}_9$ (220), $\text{C}_{10}$ (250), $\text{C}_{11}$ (280), $\text{C}_{12}$ (310), $\text{C}_{13}$ (340), $\text{C}_{14}$ (370), $\text{C}_{15}$ (400), $\text{C}_{16}$ (430), $\text{C}_{17}$ (460), $\text{C}_{18}$ (490), $\text{C}_{19}$ (520), $\text{C}_{20}$ (550)
CHLORO - 1. ALCANES	$\text{C}_3$ (40), $\text{C}_4$ (70), $\text{C}_5$ (100), $\text{C}_6$ (130), $\text{C}_7$ (160), $\text{C}_8$ (190), $\text{C}_9$ (220), $\text{C}_{10}$ (250), $\text{C}_{12}$ (310), $\text{C}_{14}$ (370), $\text{C}_{16}$ (430), $\text{C}_{18}$ (490)

lons internes constituée par une gamme de chloro-1-alcanes du C<sub>4</sub> au C<sub>18</sub>. L'étude est réalisée sur différents types d'hydrocarbures :

- hydrocarbures saturés du n-C<sub>7</sub> au n-C<sub>19</sub>,
- hydrocarbures aromatiques : benzène, naphthalène et leurs dérivés alkylés,
- hydrocarbures aromatiques chlorés dérivés du benzène et du naphthalène.

Les facteurs étudiés dans ce travail sont :

- 1) identification chromatographique des hydrocarbures par rapport aux étalons internes,
- 2) réponse du détecteur à ionisation de flamme par rapport aux substances identifiées,
- 3) choix du solvant d'éluion et rendement d'éluion des substances concentrées sur le filtre en charbon actif,
- 4) rendement de la méthode d'extraction par entraînement gazeux en fonction du degré de volatilité (température d'ébullition) sur la base des étalons internes (chloro-1-alcanes),
- 5) rendement total de la méthode et comparaison entre le rendement théorique et le rendement mesuré.

## I. — MATÉRIEL ET MÉTHODE

**1. Le système d'extraction** (*fig. 1*) est identique à celui décrit par Grob et Zurcher [15]. L'échantillon d'eau contenue dans un flacon Pyrex de 2 l est immergé dans un bain thermostatique. Le circuit fermé est constitué d'une pompe MB-21-E (\*\*), à soufflets métalliques, d'un porte-filtre métallique (\*\*\*) ou en verre (\*\*\*\*) dont la fermeture est assurée par des joints sphériques Rotulex. Le porte-filtre contient un micro-filtre adsorbant constitué par 1,5 mg de charbon actif logé entre deux tamis métalliques dans un tube en verre de 4,5 cm de long. La dimension des particules de charbon est comprise entre 0,05 et 0,1 mm. Les filtres en charbon sont commercialisés (\*\*), (\*\*\*\*). Le flacon Pyrex est muni d'un barboteur avec une plaque de verre fritté de porosité fine. Les raccords sont réalisés à l'aide de tube acier inox (1/8") et d'écrous Swagelock. Une partie chauffante précédant le porte-filtre, constitué d'un ruban chauffant entourant le tube en acier inox, a pour but d'éviter les condensations d'eau.

Une série de tubes en verre, commercialisés (\*\*\*\*), d'une contenance de 100 µl, permet de recevoir le solvant d'extraction. Ils sont fermés par un bouchon en téflon et les extraits peuvent être conservés plusieurs semaines dans un réfrigérateur.

## 2. Chromatographe en phase gazeuse

L'identification chromatographique est réalisée sur un appareil Carlo Erba 4160, muni d'un système d'injection sans division « splitless » et d'un détecteur à ionisation de flamme. Nous utilisons une colonne capillaire en verre de 20 m, diamètre intérieur 0,4 mm, remplie de phase CP Sil 8

(\*\*) Metal Bellows Corp., distribué en France par Proservice, 23, rue Louis-Vion, 92600 Asnières-sur-Seine.

(\*\*\*) Bender-Hobein A.G., Riedlestrasse 15, CH-8006 Zurich (Suisse).

(\*\*\*\*) Brechbühler A.G., route de Veyrier 272, CH-1255 Veyrier (Suisse).

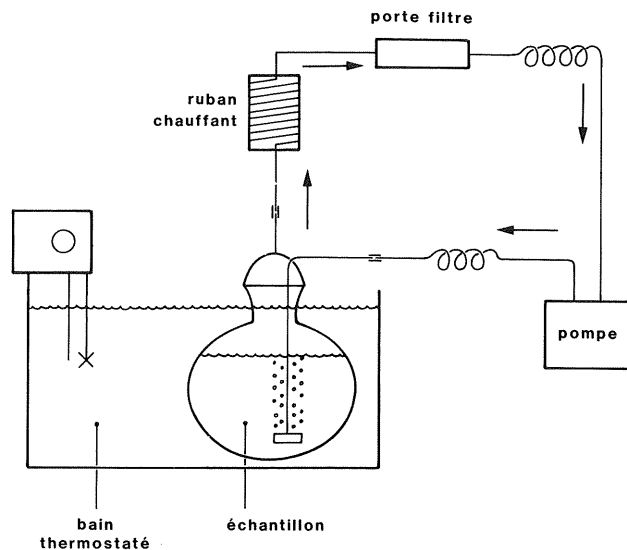


FIG. 1. — Système d'extraction par entraînement gazeux (réf. [15]).

FIG. 1. — Close-loop gaseous stripping procedure (réf. [15]).

sur une épaisseur de 0,95 µm. Les conditions opératoires sont les suivantes : gaz vecteur, hydrogène à 0,4 bar de pression, injection à 30 °C durant 1 min., montée rapide à 25 °C/min. jusqu'à 50 °C, puis après 4 min. à ce palier, programmation de température à 4 °C/min. jusqu'à 220 °C. Les signaux sont enregistrés sur un intégrateur Spectra Physics SP-4100.

## 3. Produits chimiques

— Étalons d'hydrocarbures et étalons internes (chloro-1-alcanes) obtenus chez Merck, Baker, Aldrich, Kodak, Fluka.

— Solvants : sulfure de carbone (Merck), dichlorométhane, acétone, hexane (SDS), méthanol (Burdick and Jackson). Le sulfure de carbone est redistillé avant utilisation.

Plusieurs solutions étalons primaires sont préparées dans du méthanol par pesée. Les concentrations varient entre 900 et 1 800 ng/µl :

- solution de chloro-alcanes de C<sub>4</sub> à C<sub>18</sub> (Cl-ALK),
- solution d'hydrocarbures saturés de C<sub>7</sub> à C<sub>19</sub> (ALK),
- solution d'hydrocarbures aromatiques du benzène au méthyl-naphthalène (ARO),
- solution d'hydrocarbures aromatiques chlorés, du chloro-benzène au chloro-naphthalène (ARO-Cl).

Des solutions secondaires (dilution 100) sont préparées dans du sulfure de carbone ou du méthanol.

## 4. Mode opératoire analytique

Le filtre en charbon actif est rincé par de l'acétone puis purifié par passage de 2 à 3 ml de CS<sub>2</sub>.

L'échantillon d'eau est dopé par une série chloro-1-alcanes (C<sub>6</sub>, C<sub>10</sub>, C<sub>14</sub> et C<sub>18</sub>), environ 40 à 60 ng contenu dans 5 µl d'une solution étalon secondaire diluée dans du méthanol.

L'extraction des substances volatiles est réalisée durant 2 h dans un bain régulé à 35 °C.

Le filtre en charbon est extrait en ajoutant 5  $\mu$ l d'une solution d'étalons internes (chloro-1-alcane secondaire diluée dans du CS<sub>2</sub>), puis 10  $\mu$ l de CS<sub>2</sub>. A l'aide d'une poire, le solvant d'extraction migre par pression et aspiration à travers le filtre en charbon une dizaine de fois, puis est poussé vers le tube récepteur.

L'analyse chromatographique est effectuée sur 2  $\mu$ l d'extrait injecté, dans les conditions opératoires précédemment définies.

## II. — RÉSULTATS

### 1. Identification chromatographique

Les essais réalisés portent sur un mélange de 36 hydrocarbures, identifiés par rapport à une série d'étalons internes constitués par 8 chloro-1-alcane. Les premiers essais étaient réalisés sur une colonne capillaire de verre imprégnée de phase CP Sil 8 sur une épaisseur de 0,47  $\mu$ m. La séparation des composés était dans l'ensemble bonne. Toutefois la séparation était trop rapide pour les substances les plus légères et le pouvoir de résolution de la colonne ne permettait pas de différencier le *n*-tridécano et le méthyl-2-naphtalène. En augmentant l'épaisseur du film à 0,95  $\mu$ m, l'ensemble des substances était correctement séparé (fig. 2).

L'identification d'un composé est basée sur son temps de rétention relatif (TRR), déterminé par rapport aux deux étalons internes qui l'encadrent.

$$(\text{TRR})_x = T_n + 100 \left( \frac{t_x - t_n}{t_{n+1} - t_n} \right)$$

$T_n$  est le temps de rétention relatif attribué à l'étalon interne qui précède le composé  $x$ ;  $t_x$ ,  $t_n$ ,  $t_{n+1}$  sont les temps de rétention absolus respectivement du composé  $x$ , de l'étalon interne qui précède et de l'étalon interne qui suit.

Le tableau II donne la précision des temps de rétention relatif, calculée sur six injections. La précision varie de 0,01 à 0,20 %.

### 2. Réponse du détecteur à ionisation de flamme

La réponse du détecteur à ionisation de flamme n'est pas identique selon la nature chimique du composé identifié. Elle est homogène pour les chloro-alcane, les alcane. Par contre, pour les hydrocarbures aromatiques chlorés, elle diminue avec le degré de chloration de la molécule aromatique.

Sur la base des étalons internes, en unités arbitraires, nous avons calculé la réponse de ce détecteur pour les différentes substances témoins (tabl. III, fig. 3).

### 3. Éluion des substances fixées sur le charbon actif

En fixant 5  $\mu$ l d'une solution témoin secondaire diluée dans du méthanol, nous avons cherché à fixer les conditions optimales de récupération de ces substances par éluion avec un solvant organique.

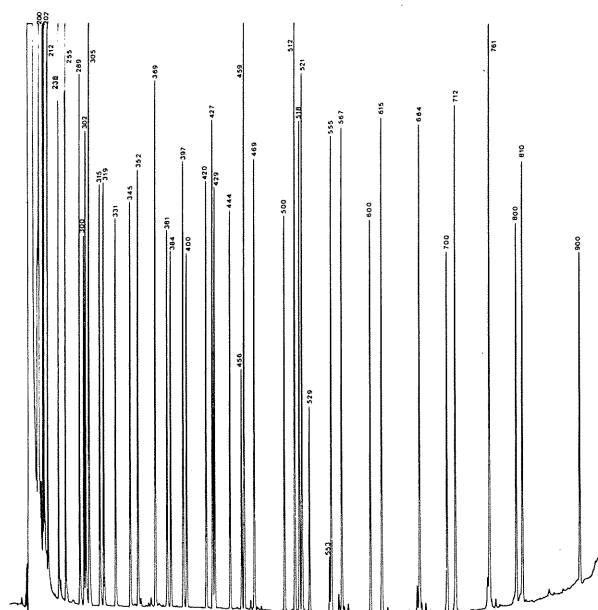


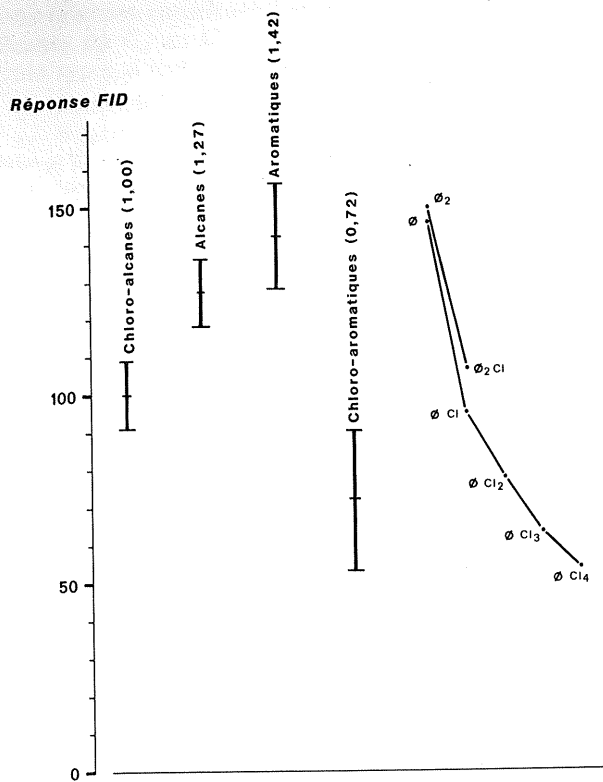
FIG. 2. — Identification des composés par leur temps de rétention relatif par rapport aux étalons internes, chloro-1-alcane. Colonne CP Sil 8.  $\phi$  = 0,4 mm  $\times$  20 m. Épaisseur de phase : 0,95  $\mu$ m. Programmation : injection splitless à 30 °C (1 min.), montée à 25 °C/min. jusqu'à 50 °C (4 min.) puis programmation à 4 °C/min. jusqu'à 220 °C.

TRR		TRR	
200	chloro-1-butane	444	tétraméthyl-1,2,3,4-benzène
203	benzène	450	trichloro-1,2,4-benzène
212	<i>n</i> -heptane	459	naphtalène
238	toluène	469	<i>n</i> -dodécane
255	<i>n</i> -octane	500	chloro-1-décane
289	chlorobenzène	513	méthyl-2-naphtalène
300	chloro-1-hexane	518	<i>n</i> -tridécano
302	éthylbenzène	521	méthyl-1-naphtalène
305	<i>p,m</i> -xylènes	529	tétrachloro-1,2,3,5-benzène
316	<i>o</i> -xylène	553	chloro-2-naphtalène
320	<i>n</i> -nonane	555	chloro-1-naphtalène
331	cumène (isopropylbenzène)	567	<i>n</i> -tétradécane
345	<i>n</i> -propylbenzène	600	chloro-1-dodécane
353	triméthyl-1,3,5-benzène	615	<i>n</i> -pentadécane
370	<i>n</i> -décane	664	<i>n</i> -hexadécane
381	<i>p</i> -cymène (isopropyltoluène)	700	chloro-1-tétradécane
385	<i>o</i> -dichlorobenzène	712	<i>n</i> -heptadécane
397	<i>n</i> -butylbenzène	762	<i>n</i> -octadécane
400	chloro-1-octane	800	chloro-1-hexadécane
420	<i>n</i> -undécane	810	<i>n</i> -nonadécane
427	tétraméthyl-1,2,4,5-benzène	900	chloro-1-octadécane
429	tétraméthyl-1,2,3,5-benzène		

FIG. 2. — Identification of organic compounds using relative retention time in relation to internal standards, 1-chloroalcane.

Nous avons étudié plusieurs solvants : méthanol, hexane, dichlorométhane et sulfure de carbone. Aucune substance n'est extraite par le méthanol. Les rendements d'extraction des hydrocarbures aromatiques sont faibles ou nuls (composés du naphtalène) par l'hexane et le dichlorométhane. Le meilleur solvant d'éluion est sans conteste le sulfure de carbone (fig. 4).

En faisant varier le volume d'éluion du CS<sub>2</sub> (15, 20 et 30  $\mu$ l), nous n'observons pas de variations significatives du taux de récupération des hydrocarbures fixés sur le charbon actif.



◀ FIG. 3. — Réponse du détecteur à ionisation de flamme.

FIG. 3. — Response of flame ionisation detector.

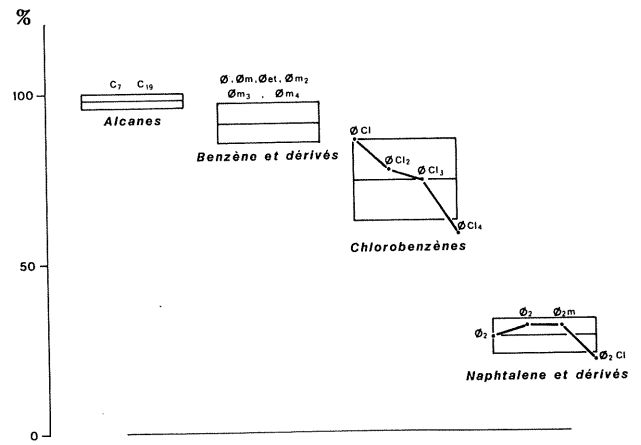


FIG. 5. — Taux de récupération des hydrocarbures fixés sur le charbon actif par élution par 15 µl de CS<sub>2</sub>.

FIG. 5. — Recovery of hydrocarbons adsorbed on activated charcoal by elution with 15 µl of CS<sub>2</sub>.

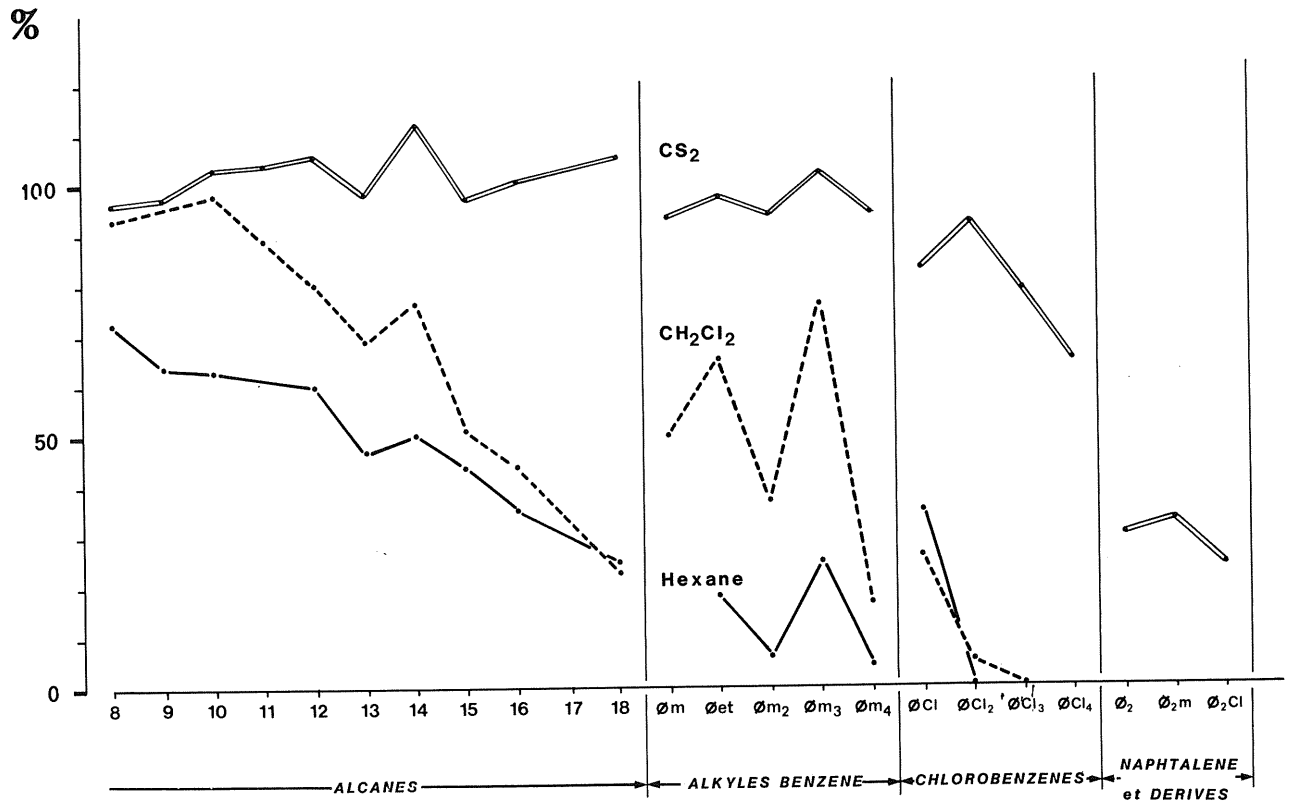


FIG. 4. — Taux de récupération des substances organiques fixées sur charbon actif par élution (volume 20 µl).

FIG. 4. — Recovery of organic substances adsorbed on activated charcoal by elution (volume 20 µl).

TABLEAU II. — Temps de rétention relatif moyen calculés sur injections.

TABLE II. — Average of relative retention time determined with six injections.

Composés	(symbole)	TRR	± σ	(%)
Chloro-1-butane		200		
Benzène	φ	202,47	0,47	(0,23)
<i>n</i> -Heptane	C <sub>7</sub>	211,69	0,42	(0,20)
Toluène	φ <sub>m</sub>	237,71	0,28	(0,11)
<i>n</i> -Octane	C <sub>8</sub>	254,74	0,24	(0,09)
Chlorobenzène	φCl	289,54	0,15	(0,05)
Chloro-1-hexane		300		
Éthylbenzène	φ et	301,77	0,05	(0,02)
( <i>p</i> + <i>m</i> )-xylènes	φ <sub>m2</sub>	305,10	0,08	(0,03)
<i>o</i> -Xylène	φ <sub>m2</sub>	315,48	0,14	(0,04)
<i>n</i> -Nonane	C <sub>9</sub>	319,25	0,22	(0,07)
Isopropylbenzène	φ <sub>m3</sub>	330,75	0,21	(0,06)
<i>n</i> -Propylbenzène	φ <sub>m3</sub>	345,06	0,23	(0,07)
Triméthyl-1,3,5-benzène	φ <sub>m3</sub>	352,46	0,21	(0,06)
<i>n</i> -Décane	C <sub>10</sub>	369,33	0,18	(0,05)
<i>p</i> -Cymène (isopropyltoluène)	φ <sub>m4</sub>	380,91	0,08	(0,02)
<i>o</i> -Dichlorobenzène	φCl <sub>2</sub>	384,52	0,11	(0,03)
<i>n</i> -Butylbenzène	φ <sub>m4</sub>	396,67	0,02	(0,004)
Chloro-1-octane		400		
<i>n</i> -Undécane	C <sub>11</sub>	420,11	0,07	(0,02)
Tétraméthyl-1,2,4,5-benzène	φ <sub>m4</sub>	426,57	0,04	(0,01)
Tétraméthyl-1,2,3,5-benzène	φ <sub>m4</sub>	428,71	0,08	(0,02)
Tétraméthyl-1,2,3,4-benzène	φ <sub>m4</sub>	444,43	0,05	(0,01)
Trichloro-1,2,4-benzène	φCl <sub>3</sub>	456,25	0,09	(0,02)
Naphtalène	φ <sub>2</sub>	458,97	0,05	(0,01)
<i>n</i> -Dodécane	C <sub>12</sub>	469,36	0,07	(0,02)
Chloro-1-décane		500		
Méthyl-2-naphtalène	φ <sub>2</sub> <i>m</i>	512,28	0,14	(0,03)
<i>n</i> -Tridécane	C <sub>13</sub>	517,64	0,05	(0,01)
Méthyl-1-naphtalène	φ <sub>2</sub> <i>m</i>	520,79	0,13	(0,02)
Tétrachloro-1,2,3,5-benzène	φCl <sub>4</sub>	529,27	0,06	(0,01)
Chloro-2-naphtalène	φ <sub>2</sub> Cl	552,47		
Chloro-1-naphtalène	φ <sub>2</sub> Cl	554,64	0,12	(0,02)
<i>n</i> -Tétradécane	C <sub>14</sub>	566,87	0,03	(0,01)
Chloro-1-décane		600		
<i>n</i> -Pentadécane	C <sub>15</sub>	615,00	0,08	(0,01)
<i>n</i> -Hexadécane	C <sub>16</sub>	664,21	0,07	(0,01)
Chloro-1-tétradécane		700		
<i>n</i> -Heptadécane	C <sub>17</sub>	712,25	0,07	(0,01)
<i>n</i> -Octadécane	C <sub>18</sub>	761,62	0,12	(0,02)
Chloro-1-hexadécane		800		
<i>n</i> -Nonadécane	C <sub>19</sub>	809,64	0,09	(0,01)
Chloro-1-octadécane		900		

TABLEAU III. — Réponse du détecteur à ionisation de flamme (unités arbitraires).

TABLE III. — Response of flame ionisation detector (arbitrary units).

Chloro-1-alcanes Cl/ALK	100 ± 9 (9 %)
Hydrocarbures saturés ALK	127 ± 9 (7 %)
Hydrocarbures aromatiques ARO	142 ± 14 (10 %)
Hydrocarbures aromatiques chlorés ARO/Cl	72 ± 18 (25 %)
(φ : 145 - φ Cl : 95 - φCl <sub>2</sub> : 78 - φCl <sub>3</sub> : 63 - φCl <sub>4</sub> : 54 - φ <sub>2</sub> : 149 - φ <sub>2</sub> Cl : 106)	

Nous avons calculé les taux d'extraction sur la base d'une élution de 15 μl de CS<sub>2</sub> (tabl. IV, fig. 5). Les alcanes et les dérivés alkylés de benzène sont bien récupérés (80 à 100 %). Les rendements d'extraction diminuent avec le degré de chloration

TABLEAU IV. — Taux de récupération des hydrocarbures fixés sur le charbon actif par élution par 15 μl de CS<sub>2</sub>.

TABLE IV. — Recovery of hydrocarbons compounds absorbed on activated charcoal by elution with 15 μl of CS<sub>2</sub>.

Hydrocarbures saturés (C <sub>7</sub> à C <sub>19</sub> )	98 ± 2 %
Hydrocarbures aromatiques (benzène et dérivés)	91 ± 6
Hydrocarbures aromatiques chlorés (chlorobenzènes)	74 ± 12
(φ Cl : 86 - φCl <sub>2</sub> : 77 - φCl <sub>3</sub> : 74 - φCl <sub>4</sub> : 58)	
Naphtalène et dérivés	28 ± 5
(φ <sub>2</sub> : 28 - φ <sub>2</sub> <i>m</i> : 31 - φ <sub>2</sub> Cl : 21)	

des chlorobenzènes (86 à 57 %). Les composés du naphtalène sont faiblement récupérés (21 à 31 %), constatation déjà observée par Gschwend [10].

#### 4. Rendement de la méthode d'extraction

Deux facteurs sont à considérer, d'une part le degré de volatilité des substances extraites par entraînement gazeux, défini par leur température d'ébullition, d'autre part la nature chimique des substances dissoutes dans l'eau.

Le rendement de la méthode selon les conditions opératoires définies précédemment a été déterminé en dopant l'échantillon d'eau par une solution étalon secondaire (méthanol) contenant les substances témoins et une série partielle de chloro-1-alcanes (C<sub>6</sub>, C<sub>10</sub>, C<sub>14</sub> et C<sub>18</sub>), correspondant à des teneurs d'environ 25 ng/l.

L'extraction du filtre en charbon est réalisée par 5 μl de CS<sub>2</sub> contenant la série des étalons internes (solution secondaire) et 10 μl de CS<sub>2</sub>.

Une deuxième extraction était ensuite réalisée dans les mêmes conditions. Les deux analyses chromatographiques sont données dans la figure 6.

Le rendement d'extraction en fonction du degré de volatilité est donné pour la série des chloro-1-alcanes (tabl. V). Il diminue régulièrement avec le degré de volatilité passant de 97 % pour le chloro-1-alcane à 8 % pour le chloro-1-octodécane.

Le rendement de la méthode (extraction et élution sur charbon actif) a été déterminé selon la nature des substances témoins étudiées (tabl. VI, fig. 7). Nous constatons que les rendements les plus faibles concernent les chlorobenzènes (69 à 79 %) et surtout les dérivés du naphtalène (17 à 27 %).

Le rendement global de la méthode est la combinaison du rendement d'extraction des substances volatiles dissoutes dans l'eau et du filtre en charbon actif par élution avec CS<sub>2</sub>. Nous avons déterminé un rendement théorique global par la combinaison du rendement d'extraction en fonction du degré de volatilité, déterminé par la série des chloro-1-alcanes et du rendement d'élution par 15 μl de CS<sub>2</sub>. Ce rendement théorique global est comparé au rendement mesuré (tabl. VII). La concordance dans l'ensemble est bonne. Ceci signifie que dans les conditions opératoires d'extraction par entraînement gazeux (tem-

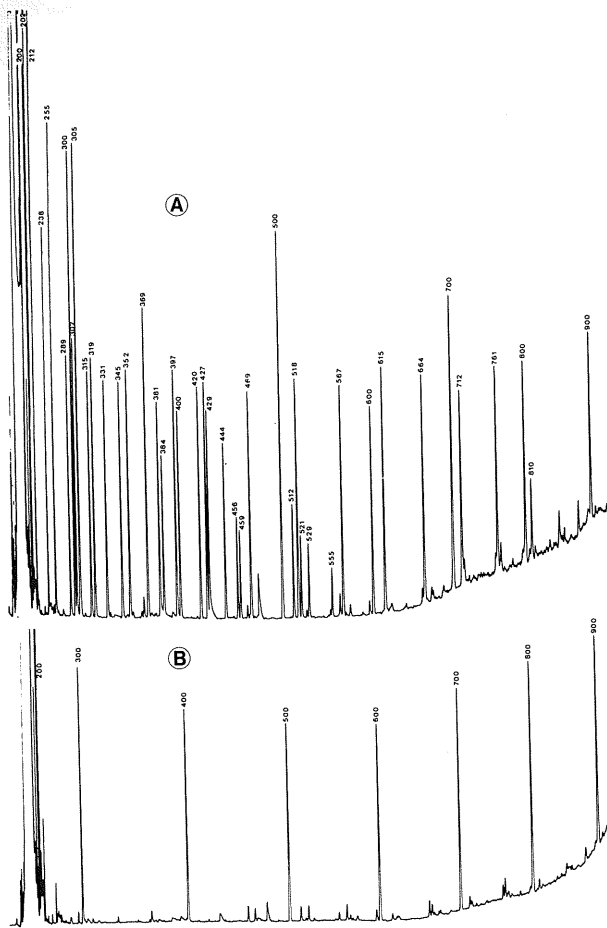


FIG. 6. — Analyse chromatographique d'un échantillon d'eau de mer dopé par des hydrocarbures volatils :  
A. Première analyse. B. Deuxième analyse.

FIG. 6. — Chromatographic analysis of a sea water sample spiked with volatile hydrocarbons :  
A. First gas-stripping. B. Second gas-stripping.

TABLEAU V. — Rendement d'extraction en fonction du degré de volatilité, calculé sur la base d'une série de chloro-1-alcanes.  
TABLE V. — Gas stripping recovery in relation to the volatility range, determined with different 1-chloroalkane compounds.

Composé (TRR)	Température d'ébullition (°C)	Rendement d'extraction (%)
Chloro-1-hexane (300) . . . . .	134	97
Chloro-1-décane (500) . . . . .	223	86
Chloro-1-tétradécane (700) . . . . .	292	58
Chloro-1-octadécane (900) . . . . .	348	8

à température 35 °C, durée : 2 h), le rendement d'extraction des substances étudiées dissoutes dans l'eau est fonction essentiellement de leur degré de volatilité et non de leur structure chimique.

Éléments de quantification des substances identifiées. Par rapport à la série des chloro-1-alcanes utilisée comme étalons internes, les substances détectées

Rendement global de la méthode (%)

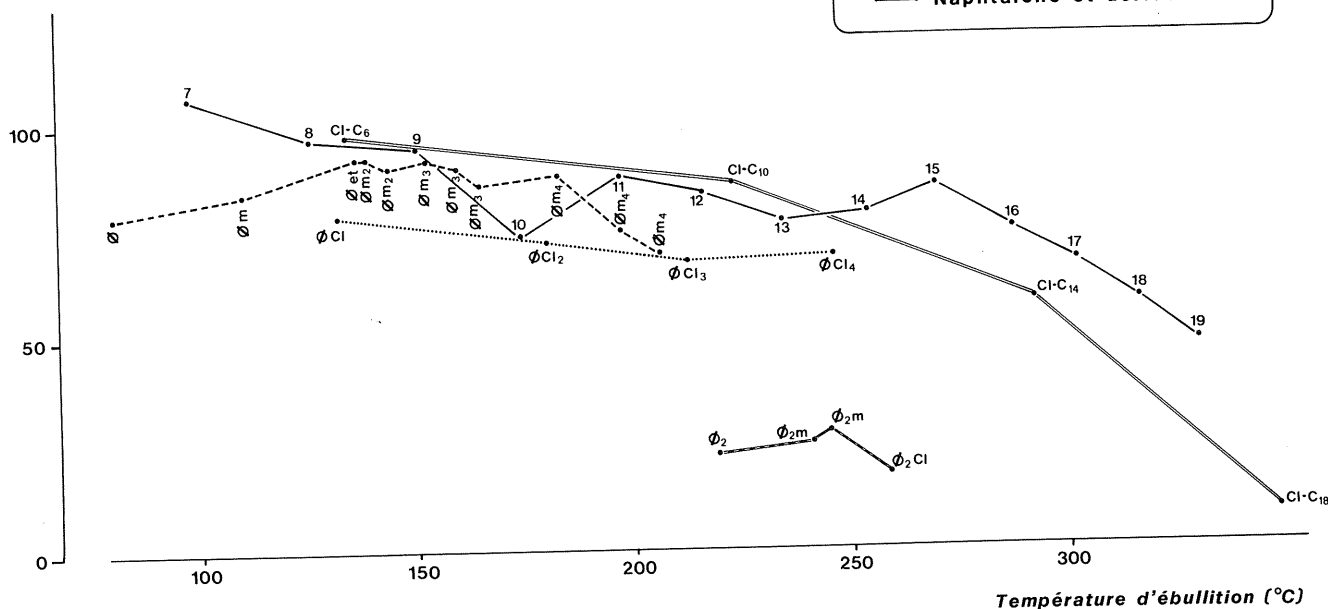


FIG. 7. — Rendement global de la méthode par entraînement gazeux et adsorption sur charbon actif.

FIG. 7. — Total recovery of the gas-stripping method and adsorption on activated charcoal.

TABLEAU VI. — Rendement global de la méthode (piégeage sur charbon actif et élution par CS<sub>2</sub>).

TABLE VI. — Total recovery of the method (trapping on activated charcoal and elution by CS<sub>2</sub>).

	(TRR)	Rendement (%)	
<b>Alcanes</b>			
C <sub>7</sub>	212	107	
C <sub>8</sub>	255	97	
C <sub>9</sub>	319	95	
C <sub>10</sub>	369	74	
C <sub>11</sub>	420	88	
C <sub>12</sub>	469	84	
C <sub>13</sub>	518	77	
C <sub>14</sub>	567	79	
C <sub>15</sub>	615	85	
C <sub>16</sub>	664	75	
C <sub>17</sub>	712	67	
C <sub>18</sub>	761	58	
C <sub>19</sub>	810	48	
<b>Benzène et dérivés</b>			
φ	202	79	
φ <sub>m</sub>	238	84	
φ et	302	92	
φ <sub>m2</sub>	305	92	
φ <sub>m2</sub>	315	90	
φ <sub>m3</sub>	331	92	
φ <sub>m3</sub>	345	90	
φ <sub>m3</sub>	352	86	
φ <sub>m4</sub>	397	88	
φ <sub>m4</sub>	427	75	
φ <sub>m4</sub>	444	70	
<b>Chlorobenzènes</b>			
φCl	289	79	$\bar{m} : 72 \%$
φCl <sub>2</sub>	384	73	
φCl <sub>3</sub>	456	68	
φCl <sub>4</sub>	529	69	
<b>Naphtalène et dérivés</b>			
φ <sub>2</sub>	459	22	
φ <sub>2</sub> m	512	25	$\bar{m} : 23 \%$
φ <sub>2</sub> m	521	27	
φ <sub>2</sub> Cl	555	17	

TABLEAU VII. — Comparaison entre le rendement théorique global et le rendement mesuré.

TABLE VII. — Comparison between total theoretical recovery and measured recovery.

Composés	Rendement d'extraction dans l'eau, fonction du degré de volatilité (1)	Rendement d'élution sur charbon actif (2)	Rendement global de la méthode	
			calculé (3)	mesuré (4)
<b>Alcanes</b>				
C <sub>8</sub> -C <sub>9</sub>	97	98 ± 2	95 ± 2	96 ± 1
C <sub>11</sub> -C <sub>14</sub>	86	98 ± 2	84 ± 2	82 ± 5
C <sub>15</sub> -C <sub>19</sub>	58	98 ± 2	57 ± 1	66 ± 14
<b>Dérivés alkylés du benzène</b>				
φ <sub>m</sub> -φ <sub>m3</sub>	97	93 ± 6	90 ± 6	89 ± 3
φ <sub>m4</sub>	90	88 ± 8	79 ± 7	78 ± 2
<b>Chlorobenzènes</b>				
φCl-φCl <sub>2</sub>	95	82 ± 6	78 ± 6	76 ± 4
φCl <sub>3</sub> -φCl <sub>4</sub>	85	66 ± 11	56 ± 9	68 ± 1
φCl à φCl <sub>4</sub>	90	74 ± 12	67 ± 11	72 ± 5
<b>Naphtalène et dérivés</b>				
φ <sub>2</sub>	85	28	24	22
φ <sub>2</sub> m	80	31	25	27
φ <sub>2</sub> m	80	31	25	25
φ <sub>2</sub> Cl	70	21	15	17

(1) Déterminé sur une série de chloro-1-alcanes (tabl. V). (2) Cf. tableau IV. (3) (1) × (2). (4) Cf. tableau VI.

peuvent être identifiées par la détermination des temps de rétention relatif (TRR). Elles peuvent être analysées quantitativement en tenant compte de différents facteurs :

- 1) réponse du détecteur à ionisation de flamme,
- 2) rendement d'extraction de l'eau en fonction du degré de volatilité,
- 3) rendement d'élution en fonction de la nature chimique des substances extraites et piégées sur le charbon actif,
- 4) la combinaison de (2) et (3) correspondant au rendement global de la méthode,

soit :

V = le volume d'eau analysé (litres).

Q = la quantité (ng) d'un étalon interne (par exemple chloro-1-décane ajouté sur le filtre en charbon avant élution des substances piégées).

A = l'intégration (unités arbitraires) de cet étalon interne après analyse chromatographique (exemple injection de 2 μl de l'extrait total de 15 μl).

R (%) = rendement global de la méthode selon la nature et le degré de volatilité des substances identifiées.

F = le facteur de correction de la réponse du détecteur à ionisation par rapport aux chloro-1-alcanes.

A' = l'intégration (unités arbitraires) d'une substance identifiée.

La concentration { C } (ng/l) est donnée par :

$$\{ C \} \text{ ng/l} = Q \frac{A' 1 100 1}{A F R V}$$

La détectabilité peut être évaluée sur les bases suivantes. Un ajout de 60 ng d'étalon interne (chloro-1-décane), contenu dans 5 μl de CS<sub>2</sub> de solution secondaire, sur le filtre en charbon actif, suivi d'une élution de 10 μl de CS<sub>2</sub>, donne une intégration en unités arbitraires (A) de 22 000, pour une injection chromatographique de 2 μl d'extrait organique.



TABLEAU VIII. — Analyse quantitative des substances volatiles et limites de détection (cf. texte).

TABLE VIII. — Some quantitative elements of volatile substances and detection limits (cf. texte).

Composés	R	F	LD (ng/l)
Alcanes			
C <sub>8</sub> -C <sub>9</sub>	96	1,27	1,0
C <sub>11</sub> -C <sub>14</sub>	82	1,27	1,4
C <sub>15</sub> -C <sub>19</sub>	66	1,27	1,6
Dérivés alkylés du benzène			
$\phi m-\phi m_3$	89	1,42	1,0
$\phi m_4$	78	1,42	1,2
Chlorobenzènes			
$\phi Cl-\phi Cl_4$	72	0,72	2,6
Naphtalènes et dérivés			
$\phi_2$	22	1,42	4,4
$\phi_2 m$	26	1,42	3,7
$\phi_2 Cl$	17	1,06	7,6

Nous prenons un seuil d'intégration (A') de 1 000, et un volume d'eau extrait (V) de 2 l.

Les détectabilités pour différents types de substances témoins sont calculées dans le *tableau VIII*, elles varient de 1 ng/l pour les alcanes et les dérivés alkylés du benzène à 4 à 8 ng/l pour le naphtalène et ses dérivés.

## CONCLUSION

La technologie analytique pour analyser les substances volatiles dans l'eau, développée par Grob [1, 15], est particulièrement séduisante et va dans le sens de la miniaturisation des méthodes pour identifier les substances à l'état de traces dans l'environnement, au niveau du ng/l.

Les deux avantages essentiels de cette méthode sont d'une part, la facilité de purifier le filtre en charbon actif, d'autre part la possibilité, à partir de l'extrait organique final (15  $\mu$ l), de pratiquer au moins trois analyses chromatographiques sur détec-

teurs spécifiques ou par couplage avec la spectrométrie de masse.

## BIBLIOGRAPHIE

- [1] GROB (K.). — *J. Chromatogr.*, 1973, 84, 255.
- [2] GIGER (W.). — *Mar. Chem.*, 1977, 5, 429.
- [3] NAS. — The tropospheric transport of pollutants and other substances to the oceans. *National Academy of Sciences*, 1978, Washington D.C.
- [4] SIEVERS (R. E.), BARKLEY (R. M.), DENNEY (D. W.), HARVEY (S. D.), ROBERTS (J. M.), BOLLINGER (M. J.), DELANY (A. C.). — Gas chromatographic and mass spectrometry analysis of volatile organics in the atmosphere. In: Sampling and Analysis of Toxic Organics in the Atmosphere, ASTM STP 721, *American Society for Testing and Materials*, 1980, 3-21.
- [5] NAS. — Assessing Potential Ocean Pollutants. *National Academy of Sciences*, 1975, Washington D.C.
- [6] CLARK (R. C.), FINLEY (J. S.), GIBSON (G. G.). — *Environ. Sci. Technol.*, 1974, 8, 1009.
- [7] MARCHAND (M.). — Amoco Cadiz. Bilan du colloque sur les conséquences d'une pollution accidentelle par hydrocarbures. Brest, novembre 1979, Publ. CNEXO. *Rapp. Sci. et Technol.*, 1981, n° 44.
- [8] BROOKS (J. M.), WIESENBERG (D. A.), BURKE (R. A.), KENNICUTT (M. C.), BERNARD (B. B.). — Gaseous and volatile hydrocarbons in the Gulf of Mexico following the Ixtoc-1 blow-out. In: Preliminary results from the septembre 1979 Researcher/Pierce Ixtoc-1 cruise, 1980, NOAA, Boulder (Colorado), p. 53-88.
- [9] SCHWARZENBACH (R. P.), BROMUND (R. H.), GSCHWEND (P. M.), ZAFIRIOU (O. C.). — *Organic Geochem.*, 1978, 1, 93.
- [10] GSCHWEND (P. M.). — Volatile organic compounds in sea water. *Ph. D. dissertation*, Woods hole oceanographic Institution (Mass.), 1979, WHOI-79-72.
- [11] GSCHWEND (P. M.), ZAFIRIOU (O. C.), GAGOSIAN (R. B.). — *Limnol. Oceanogr.*, 1980, 25, 1044.
- [12] GSCHWEND (P. M.), ZAFIRIOU (O. C.), MANTOURA (R. F.), SCHWARZENBACH (R. P.), GAGOSIAN (R. B.). — *Environ. Sci. Technol.*, 1982, 16, 31.
- [13] WAKEHAM (S. G.), DAVIS (A. C.), GOODWIN (J. T.). — Biogeochemistry of volatile organic compounds in marine experimental. Ecosystems and the estuarine environment. Initial results. *Symposium on Enclosed Marine Experimental Ecosystems*, August 13-16, 1980, Sidney, British Columbia (Canada).
- [14] MANTOURA (R. F.), GSCHWEND (P. M.), ZAFIRIOU (O. C.), CLARKE (K. R.). — *Environ. Sci. Technol.*, 1982, 16, 38.
- [15] GROB (K.), ZURCHER (F.). — *J. Chromatogr.*, 1976, 117, 285.