

EXTRACTION ET ANALYSES DE COMPOSÉS ORGANIQUES VOLATILS (COV) DANS UN SOL CONTAMINÉ.

EXPLOITATION DES RÉSULTATS OBTENUS

Jean-Marie Blanchard*, Jean Carré**, Maria Popescu***
 LAEPSI/Insa, LTA Insa (Uprès A 5079), Université Technique de Constructions de Bucarest

Nous avons mis au point une méthodologie d'extraction et d'analyses de composés organiques volatils présents dans des sols contaminés. L'extraction est effectuée par sonication après carottage et échantillonnage. L'analyse est effectuée par chromatographie en phase gazeuse (CPG) après identification par couplage chromatographie-spectrométrie de masse (GC/MS). Les bons résultats (vérifiés par des extractions de contrôle par fluide supercritique) nous permettent de conclure à la fiabilité de la méthodologie proposée. L'analyse des résultats obtenus permet de montrer la possibilité de cartographier la pollution, mais aussi d'analyser la migration des polluants selon leurs propriétés physicochimiques.

We have developed an extraction and analysis of volatile organic compounds presents in contaminated soils. The extraction is undertaken after sampling. The analysis is made by gas chromatography after identification by GC/MS coupling. The good results, verified by supercritical fluid extraction, allow us to conclude to the reliability of the proposed method. The obtained result examination allows to show the possibility of a pollution cartography, but also to analyse the migration of pollutants according to their physical properties.

Les composés organiques volatils sont définis par leur température d'ébullition normale inférieure à 200°C et regroupent donc des produits divers : hydrocarbures aliphatiques et aromatiques, composés organohalogénés, alcools, cétones, esters, ...etc^[1].

Parmi ces polluants organiques, des familles de polluants prioritaires ont été dégagées, à savoir :

- les hydrocarbures,
- les solvants chlorés,
- les organochlorés, PCB, CFC, pesticides, etc.
- les esters phtaliques,
- les dérivés nitrés,
- etc.

Tous ces produits sont xénobiotiques, c'est-à-dire défavorables à la vie des microorganismes du sol et à la végétation^[2]. Ils présentent en plus, à l'exception des CFC, des proprié-

tés cancérigènes, mutagènes, génotoxiques et écotoxiques. L'expertise d'un site contaminé est un travail de terrain et de laboratoire qui met en œuvre des techniques spécifiques d'échantillonnage, d'extraction et d'analyse pour permettre à la fois d'évaluer la nature et l'ampleur de la pollution et de définir une technique de décontamination^[3, 4].

Il n'existe, à notre connaissance, pas de normes rigoureuses sur l'analyse des sols contaminés, une des principales difficultés étant d'éviter toute perte de polluant dans ces différentes phases^[5].

Ce travail propose donc d'établir, à partir d'un cas réel de pollution, une méthodologie rigoureuse de prélèvement, d'extraction et d'analyse de polluants prioritaires dans un sol.

SITE POLLUÉ ET POLLUTION ÉTUDIÉE

Il s'agit d'une pollution par déversement de solvants chlorés dans une couche superficielle de terre arable au-dessus d'une base crayeuse friable. La pollution s'est étendue en profondeur dans cette craie et a atteint, en particulier à cause de fissures, la nappe phréatique dans laquelle ces polluants ont été identifiés.

LOCALISATION DE LA ZONE DE PRÉLÈVEMENTS.

Deux premières campagnes d'analyses préliminaires ont d'abord eu lieu sur le site, la première étant une cartographie gaz à la surface du sol à l'aide d'un chromatographe portable, la deuxième étant une analyse semi-surfacique, des analyses ayant lieu en laboratoire après creusement de tranchées pour prélèvement.

Ces deux campagnes ont permis de localiser la zone la plus polluée, d'une surface d'environ 50 m². Un maillage carré a été réalisé avec la définition de 13 trous de prélèvement en quinconce.

PRÉLÈVEMENT DES ÉCHANTILLONS.

Il n'existe pas de définition rigoureuse des normes de prélèvement. C'est d'ailleurs pourquoi cinq normes ISO (ISO 381.1 à 381.5) sont actuellement en préparation sur l'échantillonnage des sols pollués^[6].

Toutes les techniques de prélèvement d'une atmosphère

surfacique de terrain ne peuvent être que qualitatives. Les prélèvements doivent donc être effectués à profondeur connue sans contact prolongé à l'air de l'échantillon pour éviter son détirement en volatils et sans modification importante du terrain si l'on veut effectuer une cartographie de la pollution (les tranchées profondes sont à proscrire). La technique la plus fiable est donc le carottage avec prélèvement d'échantillon au cœur de la carotte. Nous avons, pour ce prélèvement, employé avec succès un montage « emporte-pièce », l'échantillon étant alors immédiatement chassé à l'aide d'un piston dans un tube en verre fermé par un bouchon « SVL » muni d'un joint en PTFE. Le choix de ce récipient nous a paru le meilleur, car il associe les matériaux les plus inertes et les moins adsorbants (verre et PTFE) à une étanchéité parfaite, testée par pesée et dosages de solutions étalons chauffées dans ces tubes à température d'ébullition du solvant.

Dans tous les cas, il est important de placer préalablement dans ce tube un volume connu (40 cm^3) de solvant avec un étalon interne pour sonication ultérieure en vue d'analyse par chromatographie en phase gazeuse. Ces conditions opératoires (choix du solvant, volume de ce solvant, choix de l'étalon interne, concentration en étalon interne) sont forcément définies par des extractions et analyses préliminaires.

Cette présence de solvant permet d'effectuer une sonication sans avoir à rouvrir le container et également de pouvoir extraire les produits éventuellement déposés sur les parois internes du tube par transfert entre l'échantillon et ces parois.

Huit forages ont été effectués jusqu'à une profondeur de 4,5 ou 5 mètres. La présence de bancs de silex a limité trois forages à 4 mètres et deux à 2,5 mètres.

Nous avons effectué des prélèvements de faible masse (de 10 à 40 grammes) pour une immersion complète dans le solvant, ce qui permet une analyse ponctuelle, mais ne peut en aucun cas être représentatif d'une pollution moyenne.

EXTRACTION

Les normes d'extraction et d'analyse de polluants chlorés dans les sols sont également en cours de préparation (Iso 10382)^[6].

Nous avons retenu la sonication qui est la seule technique d'extraction permettant de laisser les tubes fermés tout au long du processus, et nous l'avons adaptée pour obtenir une extraction totale.

Sonication avec cycles « gels-dégels »

Les polluants présents (préalablement identifiés par couplage GC/MS) étant $\text{C}_2\text{Cl}_3\text{F}_2$, C_2Cl_4 , CCl_3F , CH_2Cl_2 , CHCl_3 , $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}_3$, CCl_4 , CHCl_3 , $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ et $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$, nous avons choisi le toluène comme solvant. La présence de polluants chlorés associée au désir d'avoir la plus grande sensibilité nous ont fait retenir une détection chromatographique par capture d'électrons, ce qui impose un solvant hydrocarbure non halogéné. L'efficacité solvante du toluène et de la mise

en œuvre de l'extraction a été vérifiée dès les manipulations préliminaires (voir ci-dessous).

Les tubes ont été soumis au processus suivant :

- deux cycles gel-dégel pour créer des microfissures (éta-lés sur 48 heures),
- deux cycles de sept minutes d'extraction par bain à ultrasons pour libérer les polluants adsorbés,
- deux minutes d'homogénéisation avec un vibromélangeur pour désagréger le sol,
- une dernière extraction par bain à ultrasons de sept minutes à température ambiante.

Pour vérifier l'efficacité de cette extraction, nous avons effectué sur plusieurs échantillons deux réextractions successives, la première par sonication au toluène, la deuxième par CO_2 supercritique (appareil Hewlett Packard 7680A). Les résultats obtenus montrent que la première extraction par cycles gel-dégel est efficace à 99 %.

ANALYSES

Dans tous les cas, le prélèvement de solution après sonication est effectué à l'aide d'une seringue munie d'un filtre (0,43 micromètre) après ajout dans ce solvant d'un agent desséchant (Na_2SO_4) pour protéger la colonne chromatographique, en ayant vérifié que les résultats quantitatifs n'étaient pas modifiés par cette addition. De plus, toujours pour protéger nos colonnes chromatographiques de l'eau et l'oxygène, nous avons systématiquement installé sur toutes les alimentations en gaz vecteur des ensembles Anoxyl-Cil de déshydratation et désoxygénation.

Les conditions analytiques dépendent des polluants à doser. Dans notre cas, ces mesures ont été effectuées sur un chromatographe Dani 8520 à détecteur à capture d'électrons (ECD), particulièrement sensible aux composés halogénés. Il est en effet toujours possible de diluer une solution d'extraction alors que la démarche inverse (concentration sous courant d'azote) est aléatoire surtout dans le cas des polluants volatils. La colonne utilisée est une colonne macrobore Vocol TM d'une longueur de 30 mètres. Le programme de température mis au point pour cette analyse comporte deux paliers de 2 minutes (à 50 et 140°C) séparés par une rampe de température à $5^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$. La fuite (split) ne reste ouverte que 0,5 minute pour augmenter la sensibilité.

Le toluène s'est révélé un bon solvant pour les produits chlorés dans ces conditions opératoires. Toutefois, nous avons dû effectuer une étude préliminaire des toluènes provenant de quatre fournisseurs et nous avons finalement retenu le produit Chimie Plus qui contient la plus faible quantité d'impuretés pouvant interférer avec les produits dosés. L'étalonnage externe donne des limites de détection très basses, de 0,03pg pour le CCl_4 à 50 pg pour le $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ avec une déviation standard inférieure à 10 % (de 1,9 à 9,2 %) dans tous les cas.

Ne sachant *a priori* quelles teneurs de polluants nous allions trouver, nous avons :

- effectué par sécurité quelques analyses de terre polluée sur un chromatographe à ionisation de flamme Perkin Elmer

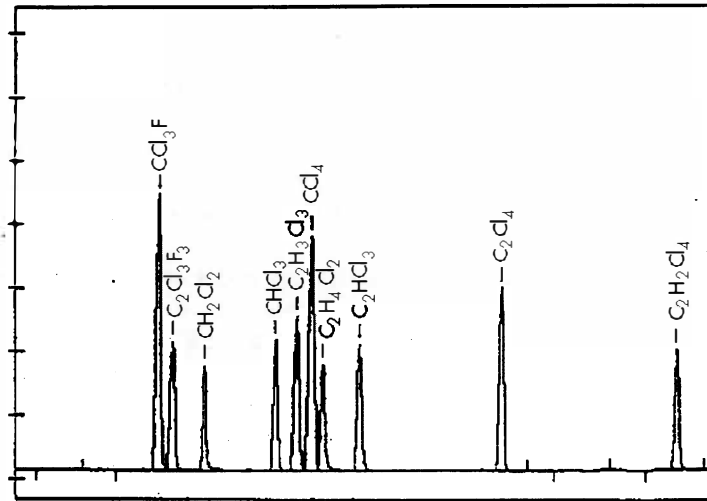


Figure 1 : Chromatogramme des polluants chlorés

Autosystème beaucoup moins sensible, mais donc se saturant beaucoup moins facilement qu'un appareil à capture d'électrons ;

– préparé des solutions de toluène contenant deux étalons internes à concentrations différentes : le 2,3 dichloro propane à 200 ppb et le 2,2 dichloropropane à 2000 ppb. Les déviations standard sont évidemment meilleures pour l'étalonnage interne car elles varient de 0,7 à 5,9 % pour les dix solvants chlorés avec l'étalon le plus concentré, la moyenne étant de 3,4 %.

Nous avons donc pu en retenant ces conditions opératoires, effectuer les analyses prévues et définir pour 74

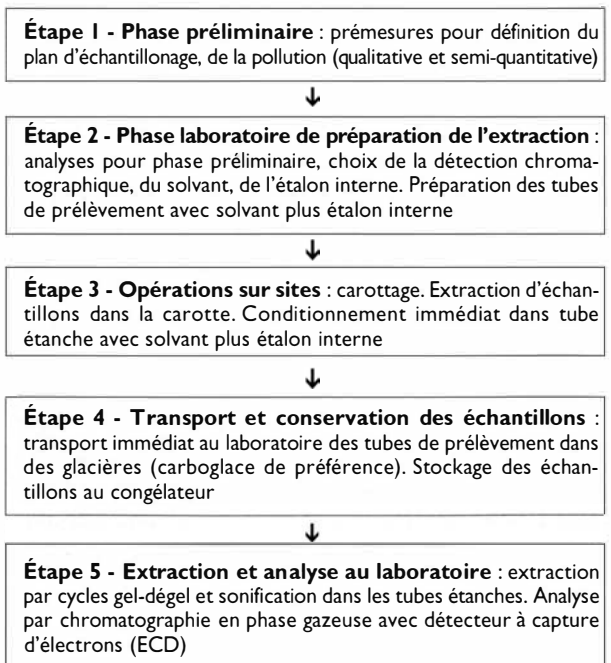


Figure 2 : Organigramme des opérations de prélèvement, d'extraction et d'analyse des échantillons de sols pollués

échantillons représentant des prélèvements à des profondeurs différentes sur les 13 forages voisins une pollution totale allant de 0,33 à 431 ppm, les polluants majoritaires étant CCl_3F et C_2Cl_4 ^[6].

L'organigramme des opérations de prélèvement, d'extraction et d'analyse est résumé dans la figure 2.

PRÉSENTATION ET EXPLOITATION DES RÉSULTATS OBTENUS

L'ensemble des résultats obtenus peut être présenté de façon diverse :

– Pour chaque forage, il est intéressant de représenter la teneur totale en polluants et les teneurs dans les deux espèces majoritaires. Ceci est reporté dans la figure 3 pour le forage à 4,5 mètres le plus pollué (sur ce trou n°8, la pollution est 10 fois plus importante que sur les autres forages à 4,5

mètres).

– Nous avons sur cette même figure reporté les valeurs moyennes obtenues après sommation sur les sept autres trous à 4,5 mètres.

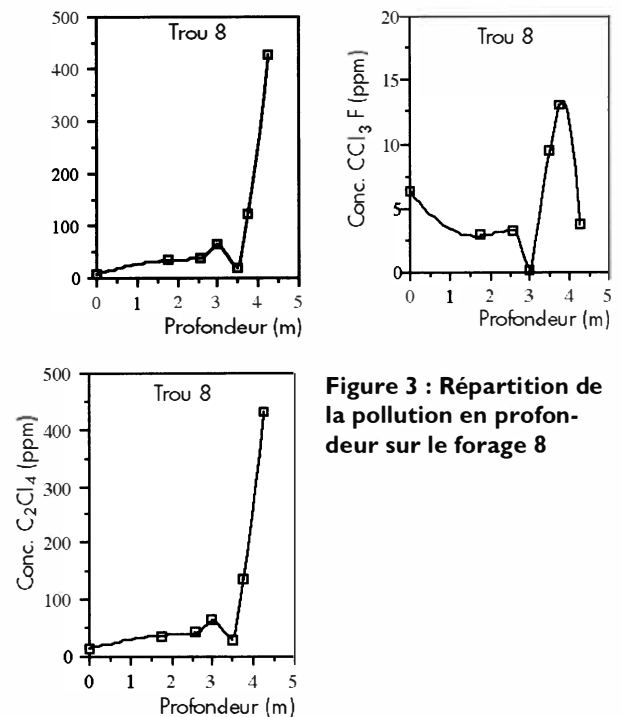


Figure 3 : Répartition de la pollution en profondeur sur le forage 8

Nous n'avons pas noté au cours de cette sommation de reproductibilité marquée sur le comportement du trichlorofluorométhane, avec toutefois une légère tendance à être moins présent en profondeur. Ceci est dû, en grande partie, à la forte volatilité de ce composant (sa température d'ébullition est de 23,8°C) qui peut diffuser de façon ascendante jusqu'à la surface et s'évaporer rapidement.

La teneur en perchloréthylène semble, en revanche, augmenter régulièrement avec la profondeur, ce qui peut s'expliquer

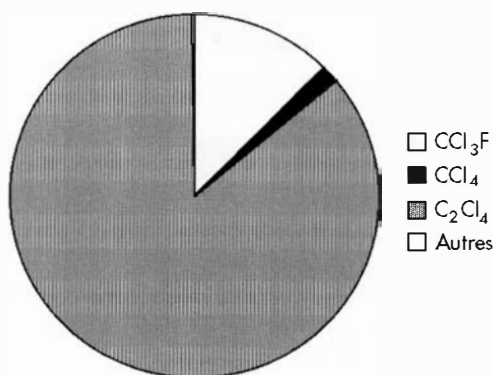


Figure 4 : Répartition totale de la pollution

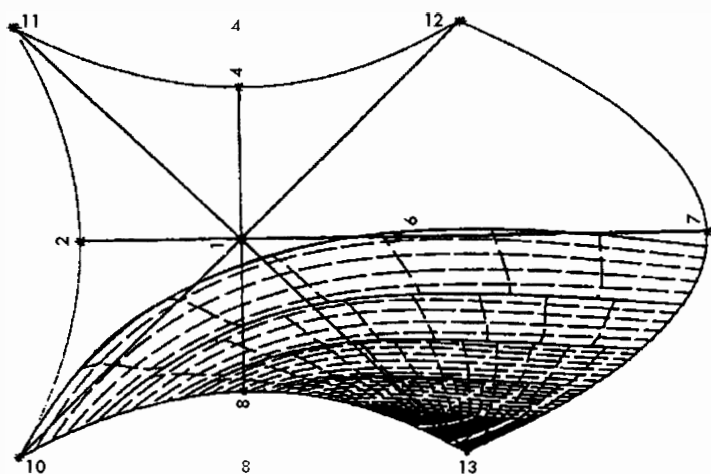


Figure 5 : Localisation en 3D de la zone la plus polluée

par le fait que le dernier déversement remonte à assez longtemps : l'eau a eu le temps de jouer son rôle de piston et il est possible que les teneurs à faible profondeur ne soient en fait que des traces du passage du polluant, poussé par l'eau.

Une modélisation de la migration des polluants permettrait, par comparaison avec ces résultats expérimentaux d'atteindre la date de la pollution analysée ici.

– Localisation de la zone la plus polluée : à la profondeur maximale pour laquelle on dispose de données pour les 13 forages, on s'aperçoit que le trou 13 est le plus pollué. Cette répartition totale en polluants est représentée sur la figure 4.

CONCLUSIONS

Bien qu'étant plutôt des spécialistes en traitement des déchets et pollution industrielle, nous avons depuis de nombreuses années été conduits à développer nous-mêmes nos propres méthodes d'analyses et ceci est parfaitement illustré par le présent travail où la modification des conditions d'extraction était directement conditionnée par des résultats immédiats d'analyse effectuée dès la fin de la phase d'extraction.

Nous avons dans tous les cas utilisé le fait que les échantillons étaient humides pour tirer profit des conséquences méca-

niques sur la matrice sol des phénomènes de gel. La présence de cette eau ne modifie pas l'efficacité de l'extraction, elle peut simplement en ralentir la cinétique, ce dont nous avons tenu compte avec des temps de sonication assez longs.

Cet allongement du temps de sonication peut être aussi utile dans le cas de pollutions réelles plutôt que synthétiques car les premières sont plus difficiles à traiter.

Lorsqu'on dose des traces de polluant, il est important, en plus d'une propreté méticuleuse, de choisir le solvant qui interfère le moins (de par ses impuretés) avec les polluants à quantifier.

Nous avons montré l'importance de diminuer le nombre de manipulations et ouvertures de containers et pour cela, l'introduction préalable dans le tube de prélèvement de solvant contenant un étalon interne est primordiale.

Cette démarche nous paraît devoir être prise en compte dans la rédaction des projets de normes cités ci-dessus.

L'analyse des résultats obtenus permet d'avancer des explications tenant compte des propriétés physicochimiques des polluants. En y associant une modélisation de cette migration nous confirmerions ces explications qualitatives et pourrions dater approximativement cette pollution. Mais ceci sort de notre cahier des charges.

Nous remercions la Société Touzard et Matignon pour la mise à notre disposition de l'appareillage Shimadzu QP 5000 dans le cadre de ce travail, ainsi que le BRGM pour son aide sur le terrain et le ministère de l'Environnement pour le support financier de cette étude.

***J. M. Blanchard,**

Laboratoire d'analyse environnementale des procédés et systèmes industriels, Institut national des sciences appliquées de Lyon, Bât. 404, 20 avenue Albert Einstein, F-69621 Villeurbanne cedex, France

****J. Carré,**

UPRES A 5079, Laboratoire de thermochimie minérale, Institut national des sciences appliquées de Lyon, 20 avenue Albert Einstein, Bât. 401, F-69621 Villeurbanne cedex, France

*****M. Popescu,**

Université technique de constructions de Bucarest, 66 boulevard Pache Protopopescu, Secteur 2, 73236 Bucarest, Roumanie

Bibliographie

- 1 R. Bouscaren, N. Allemard Pollution atmosphérique (1989) 273
- 2 M. Maes Option Déchets, P. Johanet (éditeur) Paris (1992)
- 3 Y. Perrodin, R. Gourdon, J. M. Blanchard, *Environnement et Technique* (1993), 129, 49,57
- 4 A. D. Hewitt, P. H. Mlyares, D. C. Legget, T. F. Jenkins *Environmental Science and Technology* (1992), 26, 1932, 1938
- 5 P. Lecomte. Les sites pollués Lavoisier 1995 200 pages
- 6 *Qualité des sols* collection « Environnement » Recueil de normes françaises Afnor 3^{ème} édition 1996
- 6 J. M. Blanchard, M. Popescu, J. Veron, J. Carré, P. Claudy, J. M. Letoffe. Rapport final contrat Sretie/Mere/ 92053 Août 1994