

Mesure en continu du carbone organique total dans une eau de surface

La mise en œuvre d'un aliquote à oxydation thermique dans une usine d'eau potable

■ F. HEUILLARD¹

Mots-clefs : mesure COT, oxydation thermique, eau de rivière, acides fulviques, eau potable

Keywords: TOC measurement, thermal oxidation, river water, fulvics acids, tap water

Introduction

L'usine de Saint-Maur-des-Fossés a décidé de remplacer le COT-mètre à oxydation chimique de sa station d'alerte par un analyseur fiable et robuste, capable de suivre l'évolution des concentrations en carbone d'origine organique dans la rivière, y compris celles provenant des acides humiques.

Il s'agissait aussi d'acquérir un appareil permettant de mieux évaluer les efficacités d'abattement en carbone organique total (COT) de la filière de potabilisation. Le choix s'est porté sur un analyseur à oxydation thermique (Shimadzu 41 10), non seulement capable d'effectuer des analyses ponctuelles sans interrompre l'alimentation principale en eau brute, mais aussi susceptible d'être équipé en double voie (analyse en continu, alternativement sur une eau brute et sur une eau traitée).

L'oxydation thermique (à 680 °C) doit assurer la dégradation des substances humiques qui constituent jusqu'à 40 à 80 % du COT de la Marne.

Ces analyseurs thermiques en continu, bien représentés dans les industries (surveillance et traitements des rejets industriels, par exemple), restent d'un usage confidentiel dans le domaine de l'eau potable : une référence à Turin (Italie), trois appareils à Vienne (Autriche) et aucun utilisateur répertorié en France à ce jour.

La première année d'utilisation du Shimadzu 41 10 a donné lieu à une étude détaillée dans laquelle :

- ont été définies ses performances métrologiques et analytiques en mode « mesure ponctuelle » et en mode continu (analyse en ligne) sur l'eau de la ressource ;
- a été validé son fonctionnement par rapport à celui d'analyseurs à oxydation chimique largement utilisés dans l'analyse de laboratoire.

1. Matériel et méthodes

L'eau déminéralisée a été produite sur place (Elix 3, de Millipore).

Conformément aux usages dans la production d'eau potable, on admettra que, pour une eau ressource donnée, la turbidité est une évaluation indirecte de la richesse en matières en suspension de l'eau analysée. L'ensemble des échantillons a été acidifié (acide chlorhydrique Normapur, 2N, 1 %) avant d'être analysé, chaque laboratoire procédant ensuite selon sa méthodologie habituelle.

Les solutions étalons synthétiques ont été faites à partir de phtalate de potassium, Normapur.

Les tests concernant les rendements d'oxydation ont été effectués sur des acides fulviques naturels provenant de la Suwanee River, purifiés puis commercialisés par l'International Humic Substances Society (IHSS).

Ces acides fulviques ont été utilisés en dilution dans de l'eau déminéralisée acidifiée ou ont été incorporés,

¹ Usine de production d'eau potable de Saint-Maur-des-Fossés - 5, avenue de l'Observatoire - 94100 Saint-Maur-des-Fossés.

à doses connues, dans des échantillons d'eau de la Marne.

Les filtrations ont été effectuées sur des membranes en difluorure de polyvinylidène (PVDF) 0,45 µm, Millipore, dont le relargage en carbone est négligeable.

Les COT-mètres dont on a testé les réponses sont présentés dans le *tableau I*.

Les laboratoires partenaires sont deux laboratoires accrédités dans l'analyse de l'eau, un laboratoire certifié d'usine de production d'eau potable et un laboratoire d'essais industriels.

Tous les tests de comparaison de performances ont été réalisés à partir d'aliquotes provenant d'un même prélèvement, reçus et analysés le même jour.

Appareil		Oxydation	Méthodes de mesure	Caractéristiques techniques
Shimadzu	TOC VCPN (analyseur de laboratoire)	Oxydation thermique	<ol style="list-style-type: none"> 1. Acidification préalable de l'échantillon à pH 2-3 (HCl) 2. Élimination du C inorganique par bullage 3. Oxydation du matériel organique carboné par combustion (680 °C) catalytique (platine) 4. Élimination des interférents (traces d'eau et d'halogènes) 5. Mesure à partir d'un détecteur infrarouge non dispersif 	<ol style="list-style-type: none"> 1. Seuil de détection : 0,05 mg/L en C 2. Seuil de quantification : 0,3 mg/L en C 3. Stabilité de la mesure : 2 % 4. Temps d'analyse : 3 min 5. Volume de prise d'essai : 1 mL, 100 µL injectés 6. Une voie couplée à un passeur d'échantillons (flacons 40 mL fermés par septum) 7. Une voie dite en « off line » permettant l'analyse d'échantillons hors passeur 8. Assèchement avant mesure par sécheur à effet Peltier 9. Élimination des halogènes par pièges sec
	TOC 41 10 (analyseur en ligne)		<ol style="list-style-type: none"> 1. Acidification préalable de l'échantillon à pH 2-3 (HCl) 2. Élimination du C inorganique par bullage 3. Oxydation du matériel organique carboné par combustion (680 °C) catalytique (platine) 4. Élimination des interférents (traces d'eau et d'halogènes) 5. Mesure à partir d'un détecteur infrarouge non dispersif 	<ol style="list-style-type: none"> 1. Seuil de détection : 0,1 mg/L en C 2. Seuil de quantification : 0,3 mg/L en C 3. Stabilité de la mesure : 2 % 4. Temps d'analyse : 3 min 5. Volume de prise d'essai : 1 mL et 100 µL injectés 6. Une voie en alimentation continue à partir de la canalisation d'amenée d'eau de la rivière 7. Une voie dite en « off line » permettant l'analyse d'échantillons ponctuels 8. Assèchement avant mesure par sécheur à effet Peltier 9. Élimination des halogènes par pièges sec et humide
OI Corporation	TOC 10 10, (analyseur de laboratoire)	Oxydation chimique persulfate à chaud	<ol style="list-style-type: none"> 1. Acidification préalable à pH 2-3 (H₃PO₄) dans le réacteur 2. Élimination du C inorganique par bullage 3. Oxydation du COT par ajout de persulfate de sodium et activation par chauffage à 98 °C 4. Séchage du gaz 5. Mesure du CO₂ sur NDIR 	<ol style="list-style-type: none"> 1. Seuil de détection : 0,1 mg/L en C 2. Seuil de quantification : 0,3 mg/L 3. Stabilité de la mesure : 2 % 4. Temps d'analyse : 6 min 5. Volume de prise d'essai : 10 mL 6. Assèchement avant mesure par tube à perméation et agent de dessiccation (poudre)
	TOC 10 30 W (analyseur de laboratoire)		<ol style="list-style-type: none"> 1. Acidification préalable à pH 2-3 (H₃PO₄) dans le réacteur 2. Élimination du C inorganique par bullage 3. Oxydation du COT par ajout de persulfate de sodium et activation par chauffage à 80 °C 4. Séchage du gaz 5. Mesure du CO₂ sur NDIR à lampe pulsée 	<ol style="list-style-type: none"> 1. Seuil de détection : 0,1 mg/L en C 2. Seuil de quantification : 0,3 mg/L 3. Stabilité de la mesure : 2 % 4. Temps d'analyse : 6 min 5. Volume de prise d'essai : 10 mL 6. Assèchement avant mesure par tube à perméation et agent de dessiccation (poudre)

En France les analyseurs OI Corporation sont distribués par Bioritech.

COT : carbone organique total ; NDIR : infrarouge non dispersif.

Tableau I. Les appareils utilisés dans l'étude

2. Performances métrologiques du TOC 41 10

2.1. Répétabilité de la mesure

La répétabilité de la mesure a été déterminée en fonction de la richesse en équivalent C (tableau II) et des valeurs croissantes de turbidité (tableau III).

La répétabilité et la précision des mesures augmentent avec la charge en C, mais elle est déjà satisfaisante sur des eaux dont la charge en C (entre 1 et 2 mg/L) est comparable à celle des eaux potables.

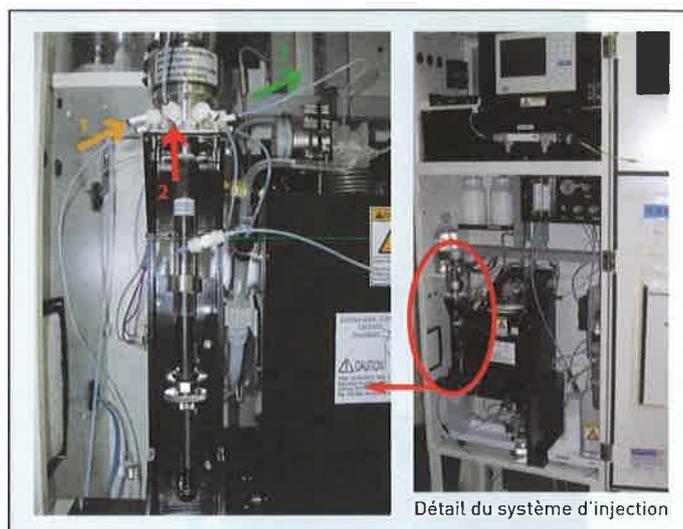
De fait, on observe un accroissement de l'écart type relatif pour les eaux particulièrement pauvres en C et les eaux turbides. Dans le premier cas, cet accroissement sera d'autant plus grand que l'on s'approche de la limite de quantification (0,3 mg/L en C). Dans le second cas, il est directement lié à l'augmentation de la turbidité dans les eaux de la rivière.

Toutefois, ces observations ne sont pas de nature à remettre en question la validité de la mesure (écart type relatif inférieur à 3 % sur l'eau déminéralisée et à 6 % sur une eau naturelle de 95 NTU²).

2.2. Validité de la mesure en mode continu par rapport à la mesure en mode ponctuel

Le TOC 41 10 est muni d'une voie de mesure permettant d'effectuer des mesures ponctuelles dans les mêmes conditions que les mesures en ligne (se reporter aux figures 1 et 2).

² NTU = nephelometric turbidity unit, unité de mesure de turbidité d'une eau naturelle ; FNU = formazine nephelometric unit, unité de mesure de turbidité d'une eau potable.



1 : tuyau d'arrivée « prélèvement en continu » ; 2 : tuyau d'arrivée « échantillon ponctuel » ; 3 : passage de l'échantillon vers le four.

Figure 1. COT-mètre, face avant et détail du système d'injection

Il s'agit maintenant d'évaluer la validité du résultat de l'analyse en continu par rapport aux performances que nous venons de déterminer pour l'analyse ponctuelle, prise en référence (tableau III).

Les résultats du tableau IV montrent que l'écart E est supérieur à l'écart type relatif enregistré sur la mesure ponctuelle, en eau fortement turbide, dans des conditions où la quantité de matières en suspension (MES) et l'hétérogénéité de leur répartition dans l'échantillon aliquote sont maximales.

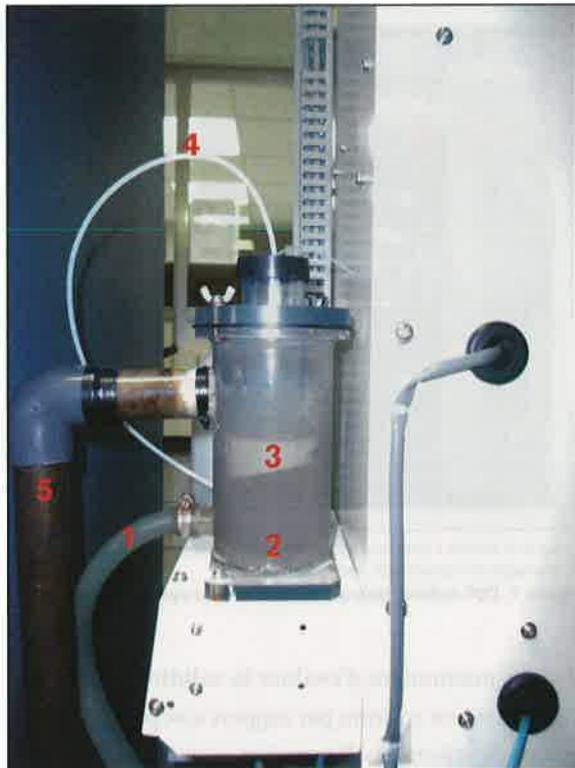
Cet écart est toutefois insuffisant pour entacher la pertinence de l'un des deux modes de mesures

Paramètres	Échantillon		
	1 mg/L en C	2 mg/L en C	5 mg/L en C
Nombre de mesures	25	25	25
Valeur moyenne mesurée (mg/L)	1,0	2,0	5,1
Écart type (mg/L en C)	0,015	0,031	0,033
Écart type relatif en %	1,50	1,55	0,65

Tableau II. Essais effectués sur des solutions étalons d'eau déminéralisée enrichie en phthalate de potassium

Type d'eau	Déminéralisée	Potable	Eau de la Marne		
Turbidité	–	0,12 FNU	3,3 NTU	46 NTU	95 NTU
Nombre de mesures	25	25	25	25	25
Valeur moyenne (mg/L en C)	0,3	1,3	2,8	4,4	7,2
Écart type (mg/L en C)	0,009	0,033	0,0675	0,172	0,411
Écart type relatif en %	3	2,54	2,41	3,91	5,71

Tableau III. Essais effectués sur des eaux de la Marne, des eaux potables (produites) et déminéralisées



1 : arrivée eau brute (Marne) ; 2 : pot de prélèvement ; 3 : tamis, l'eau de Marne passe à travers un filtre grossier (mailles de 500 µm) ; 4 : tuyau d'amenée de l'eau brute vers le bloc d'injection (= tuyau n° 1, figure 1) ; 5 : trop-plein.

Figure 2. Détail face arrière du COT-mètre, le pot de prélèvement

lorsqu'il s'agit d'apprécier l'évolution saisonnière et/ou climatique de la charge en COT dans un milieu naturel aquatique turbide (figure 3). Dans de tels milieux, en effet, les mesures sont validées avec des écarts type relatifs de 15, voire 20 %.

2.3. Comparaison entre les performances du TOC 41 10 et celles du TOC VCPN (analyseur de laboratoire)

Les essais ont été effectués sur des eaux de turbidité différente, filtrée et non filtrée (tableau V). Seuls les échantillons traités avec le TOC VCPN ont été

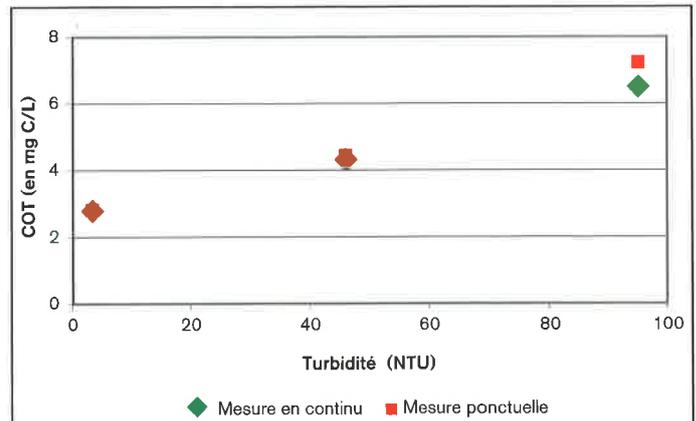


Figure 3. Eau de la Marne, évolution du carbone organique total (COT) en fonction de la turbidité. Comparaison entre mesures en continu et mesures ponctuelles

soumis à agitation magnétique (méthodologie propre au laboratoire partenaire).

Conformément à ce qui a été établi précédemment, la répétabilité de la mesure diminue au fur et à mesure que la charge en matières en suspension augmente dans l'essai. Cette diminution est notable sur l'essai n° 1, analysé par le TOC 41 10. Elle est directement liée à une méthodologie d'échantillonnage qui a favorisé l'hétérogénéité des prises d'essai par rapport aux MES.

Ainsi, les performances du TOC 41 10 sont satisfaisantes par rapport à celles du TOC VCPN, particulièrement sur les eaux potables.

3. Performances du TOC 41 10 par rapport à celles de COT-mètres à oxydation chimique

Les performances des COT-mètres à oxydation thermique, TOC 41 10, et celles d'un COT-mètre à oxydation chimique sont testées sur des échantillons reflétant la variabilité qualitative de l'eau de la Marne, sa richesse en MES et en substances humiques en

Type de mesure		Eau de la Marne		
		3,3 NTU	46 NTU	95 NTU
Mesure ponctuelle (25 répliqués)	Valeur moyenne	2,8	4,4	7,2
	Écart type relatif en %	2,41	3,91	5,71
Mesure en continu		2,8	4,3	6,5
E = (mesure en ligne) – (moy. mesure essais), en %		0	0,092	9,53

Tableau IV. Évaluation des concentrations en carbone organique total (COT) (en mg/L) dans de l'eau de la Marne. Comparaison entre la mesure en continu et la mesure ponctuelle

Type d'eau	Paramètres statistiques	COT-mètre	
		TOC 41 10 (volume échantillon = 250 mL, volume injecté 150 µL)	TOC VCPN (volume échantillon = 40 mL, volume injecté 150 µL)
Essai n° 1 Eau de la Marne acidifiée et non filtrée (18 NTU)	Nombre de mesures	6	6
	Valeur moyenne (mg/L en C)	1,8	2
	Écart type (mg/L en C)	0,084	0,033
	Écart type relatif en %	4,7	1,65
Essai n° 2 Eau de la Marne, acidifiée et filtrée	Nombre de mesures	5	6
	Valeur moyenne (mg/L en C)	1,9	2
	Écart type (mg/L en C)	0,0358	0,017
	Écart type relatif en %	1,84	0,85
Essai n°3 Eau potable acidifiée (0,10 FNU)	Nombre de mesures	5	6
	Valeur moyenne (mg/L en C)	1,2	1,2
	Écart type (mg/L en C)	0,015	0,015
	Écart type relatif en %	1,25	1,25

Tableau V. Bilan statistique des mesures effectuées parallèlement sur le TOC 41 10 et le TOC VCPN

particulier. Ces performances seront comparées à celles du TOC VCPN, utilisé dans l'analyse de laboratoire (tableau I).

Chaque participant a procédé selon sa méthode habituelle.

3.1. Performances sur des solutions étalons au phtalate de potassium et des eaux de la Marne

Les essais ont été réalisés sur des solutions étalons de phtalate de potassium (tableau VI), puis sur des eaux de la Marne à différentes turbidités (tableau VII).

Chaque participant a reçu des aliquotes acidifiés de 150 mL. Les analyses ont toujours été effectuées 24 heures après la préparation et le conditionnement des échantillons.

La réponse du Bioritech 10 30 s'écarte considérablement de celles des COT-mètres à oxydation thermique sur la mesure du COT dans l'échantillon à 173 NTU : le COT-mètre à oxydation chimique n'apparaît pas performant sur l'échantillon ayant une forte turbidité.

COT-mètre	Eau	
	Eau déminéralisée	Eau déminéralisée à 1 mg/L en C
Bioritech, TOC 1010	< 0,2	1,1
Shimadzu, TOC 41 10	0,3	1,1
Shimadzu, TOC VCPN	- 0,04	1,0

Tableau VI. Mesures comparées de carbone organique total (COT) (mg/L en C) sur des eaux déminéralisées pures et enrichies en phtalate de potassium

COT-mètre	Eau		
	Eau potable	Eau de la Marne 6 NTU	Eau de la Marne 173 NTU
Bioritech, TOC 10 10	1,6	3,0	-
Bioritech, TOC 10 30	1,2	2,5	3,5
Shimadzu, TOC 41 10	1,0	2,5	12,1
Shimadzu, TOC VCPN	1,0	3,0	11,3

Tableau VII. Mesures de carbone organique total (COT) (mg/L en C) sur des eaux naturelles de différentes turbidités et une eau potable

3.2. Performances sur des solutions étalons d'acides fulviques naturels et des eaux de la Marne enrichies en ces mêmes acides

À noter que les acides fulviques naturels utilisés dans cette expérience ont une charge en COT qui représente un peu plus de 47 % de leur masse pondérale. La linéarité de la réponse du Shimadzu TOC 41 10 sur des eaux déminéralisées enrichies en acides fulviques a été vérifiée (figure 4 et tableau VIII) avant de réaliser les tests sur de l'eau naturelle.

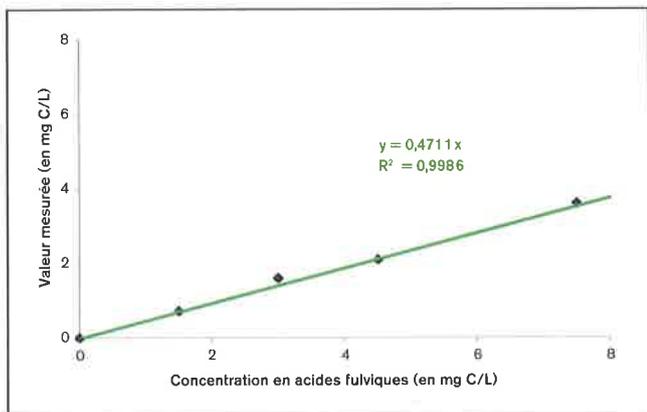
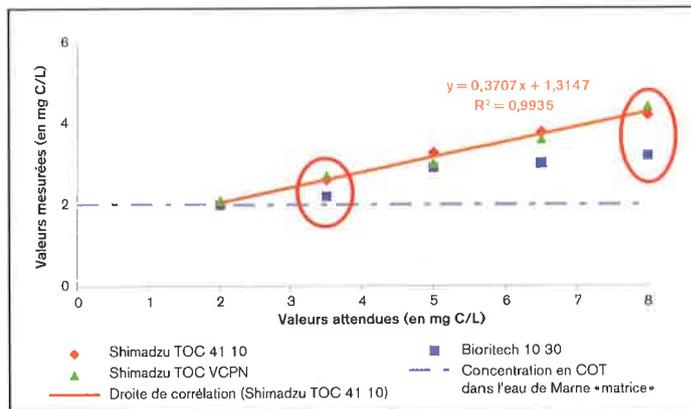


Figure 4. Évaluation du carbone organique total (COT) dans des eaux déminéralisées enrichies avec des doses croissantes en acides fulviques naturels

La réponse sur les eaux déminéralisées montre que l'efficacité de la dégradation oxydative par voie thermique est indépendante de la charge en acides fulviques.

Les solutions d'eau de la Marne, acidifiée et enrichie avec des doses croissantes de ces acides fulviques, ont été réalisées à Saint-Maur-des-Fossés puis proposées à chacun des participants (par aliquotes de 150 mL). Les résultats de l'expérience sont résumés dans la figure 5.

Les deux analyseurs à oxydation thermique évaluent correctement l'accroissement linéaire du COT provenant des acides fulviques naturels. Leurs réponses, exprimées sous la forme d'une droite de régression,



Figures 5. Mesures de carbone organique total (COT) dans l'eau de la Marne enrichie en acides fulviques naturels. Comparaison des performances du TOC 41 10 et du TOC VCPN avec celles du TOC 10 30

se confondent (avec $Y = 0,3667X + 1,3267$ et $R^2 = 0,9783$, pour le TOC VCPN).

Les réponses du Bioritech 10 30 s'écartent d'autant plus de celles des COT-mètres à oxydation thermique que la part des acides fulviques augmente dans la charge globale en COT.

L'oxydation chimique telle qu'elle a été pratiquée ne permet donc pas une dégradation efficace de ces molécules complexes.

Il faut à présent évaluer l'efficacité de l'oxydation thermique sur un suivi de la rivière.

4. Oxydation thermique et analyse en ligne, un an d'évaluation

Les mesures ponctuelles (COT-mètres à oxydation chimique) réalisées dans le cadre de contrôles (internes et réglementaires) sont comparées aux mesures en continu du TOC 41 10. Ce suivi porte sur la période du 17 octobre 2011 au 31 janvier 2013, avec une interruption du 8 mars au 15 juin 2012 (figure 6).

Les deux types d'analyseurs présentent des écarts de mesures notables en périodes estivales (figure 7) et

Solution dopée	n° 1	n° 2	n° 3	n° 4	n° 5
Concentration en acides fulviques (mg/L)	1,5	3	4,5	7,5	15
Nombre de mesures	10	10	9	9	10
Valeur moyenne mesurée (en mg/L de C)	0,7	1,6	2,2	3,6	7
Écart type (en mg/L de C)	0,031	0,034	0,033	0,027	0,1
Écart type relatif en %	4,29	2,13	1,50	0,75	1,43

Tableau VIII. Valeurs statistiques des résultats obtenus et présentés en figure 1

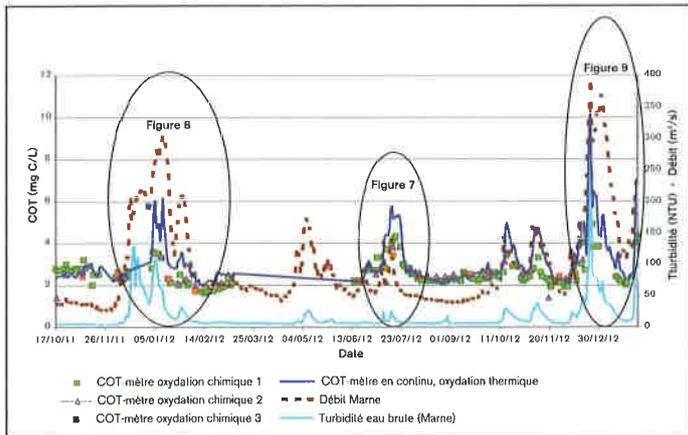


Figure 6. Évolution saisonnière du carbone organique total (COT) en Marne du 17 octobre 2011 au 31 janvier 2012

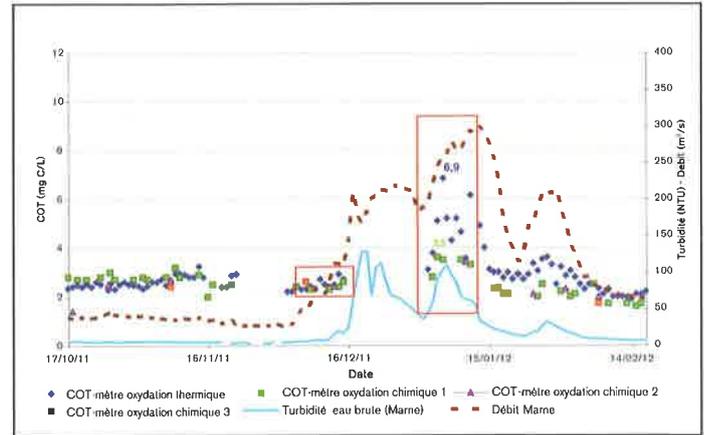


Figure 8. Évolution saisonnière du carbone organique total (COT) en Marne, zoom sur la période octobre 2011-février 2012

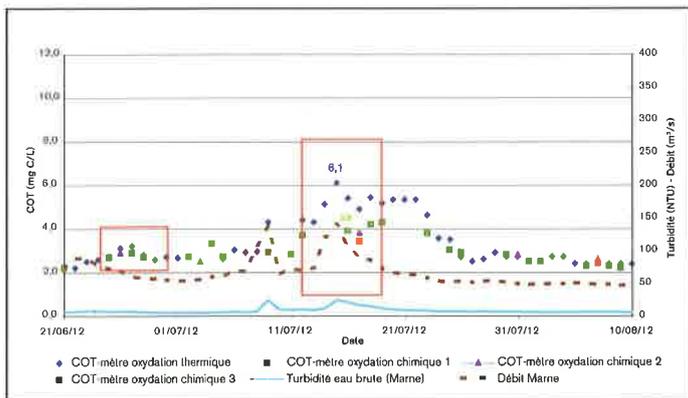


Figure 7. Évolution saisonnière du carbone organique total (COT) en Marne, zoom sur la période juin-août 2012

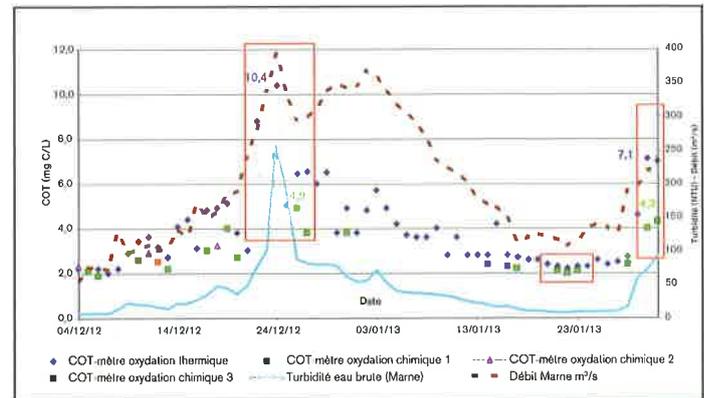


Figure 9. Évolution saisonnière du carbone organique total (COT) en Marne, zoom sur la période décembre 2012-janvier 2013

hivernales (figures 8 et 9) avec des variations conjointes en débit et turbidité.

Par opposition, les deux types d'analyseurs donnent des résultats tout à fait comparables lorsque la turbidité est faible et que les débits sont relativement stables.

Un focus sur fin 2011-début 2012 (figure 8), juillet 2012 (figure 7) et fin 2012-début 2013 (figure 9) montre que les écarts de mesure maxima sont toujours associés à des augmentations de débits rapides (sur 2 à 4 jours) et importantes (supérieures à 135 %), quand les matériaux anciens ou les déchets organiques plus directement issus de l'activité biologique sont remis et/ou maintenus en suspension.

La participation de ce type de composés à l'augmentation des concentrations en COT dans la Marne n'est pas mise en évidence par les COT-mètres à oxydation chimique.

Conclusion

L'étude, menée pendant plus d'un an, a permis d'évaluer :

- la robustesse et la fiabilité du COT-mètre Shimadzu TOC 41 10 ;
- ses capacités à suivre l'évolution des concentrations de la Marne en COT, y compris lorsque la charge en acides humiques augmente ;
- son utilité dans la mesure des abattements en COT, de la ressource à l'eau produite.

Ainsi, il a été constaté que :

- le Shimadzu TOC 41 10 est un analyseur fiable tant au niveau de la répétabilité que de la précision de la mesure ;
- c'est aussi un appareil qui a permis un bon suivi de la ressource avec, depuis le 1^{er} février 2012, un temps de dysfonctionnement représentant 1,5 % du temps de fonctionnement total attendu ;
- ses qualités métrologiques, mises en évidence sur

des mesures ponctuelles, sont préservées sur l'analyse en ligne, y compris pour des turbidités élevées ; – dans les conditions de l'étude, la combustion catalytique à 680 °C assure une minéralisation du carbone organique issu de molécules complexes difficilement oxydables largement supérieure à celle que l'on obtient à partir d'une oxydation chimique au persulfate de sodium à chaud.

En conclusion, l'analyseur mis en place sur la station d'alerte de l'usine de production d'eau potable de Saint-Maur-des-Fossés donne des résultats pertinents sur l'évolution de la charge saisonnière en COT dans la Marne et sur la concentration résiduelle en COT dans les eaux traitées.

De même, les capacités d'abattement en COT de notre filière de traitement sont plus finement appréciées.

Et, dans le cadre de notre démarche qualité, les mesures ponctuelles effectuées sur les eaux traitées sont opposables aux résultats produits par les laboratoires partenaires, chargés du contrôle de notre production.

Remerciements

Au total, cinq laboratoires indépendants les uns des autres ont accepté de participer à ces tests, je les en remercie.

Je remercie également Mme Feuillade de l'École nationale supérieure des ingénieurs de Limoges (Ensil), université de Limoges (France), qui a très aimablement accepté de fournir les acides fulviques. Je n'oublie pas Messieurs Consolino (Shimadzu-France) et Garnaud (Saint-Maur-des-Fossés) pour leurs remarques toujours constructives.

Résumé

F. HEUILLARD

Mesure en continu du carbone organique total dans une eau de surface. La mise en œuvre d'un COT-mètre à oxydation thermique dans une usine d'eau potable

L'usine de production d'eau potable de Saint-Maur-des-Fossés a choisi d'équiper sa station d'alerte d'un COT-mètre à oxydation thermique.

Les premières évaluations ont été conduites sur des échantillons ponctuels, elles ont permis de démontrer l'intérêt de l'oxydation thermique dans la mesure du carbone organique total (COT) en présence de matières en suspension et d'acides fulviques.

Ces premières conclusions ont été consolidées par les résultats obtenus pendant un an dans l'analyse en ligne.

Le COT-mètre à oxydation thermique qui a été testé permet en effet de suivre efficacement l'évolution des concentrations en carbone d'origine organique dans une rivière dont les turbidités atteignent 100 à 200 NTU.

Abstract

F. HEUILLARD

On-line total organic carbon measurement in a surface water. Implementation of a thermal oxidiser in a drinking water production plant

Saint-Maur-des-Fossés tap water production plant has decided to install a thermal oxidation TOC meter in its monitoring station. First results have been made on synthetic or spiked samples and demonstrated the interest of thermal oxidation for Total Organic Carbon (TOC) measurements when fulvic acids and suspen-

ded matters are present in the sample. These first conclusions have been reinforced by the results obtained during one complete year of on-line measurements. The thermal oxidation TOC meter we tested allowed us to follow TOC variations efficiently in a river with turbidity up to 100 to 200 NTU.