

CONTENU DE LA FICHE:

Principe de la Méthode – Nature des Matières Organiques Dosées - Avantages et Inconvénients de la Méthode – Conseils Pratiques aux Utilisateurs: Exemples de Droites d'Etalonnage UV-COD-COT-Oxydabilité pour les Eaux Bretonnes; Recommandations sur la Manière d'Effectuer un Etalonnage

Contact: patrice.petitjean@univ-rennes1.fr; gerard.gruau@univ-rennes1.fr

PRINCIPE

Le dosage des matières organiques en solution par mesure de l'absorbance des rayonnements ultra-violet (UV) par l'eau est une méthode indirecte basée sur la propriété qu'ont certaines molécules organiques d'adsorber ces rayonnements. Les molécules absorbantes sont les molécules possédant des atomes de carbone liés par des doubles liaisons conjuguées, comme ceux contenus dans les noyaux aromatiques constitutifs par exemple des hydrocarbures aromatiques ou des acides humiques (d'où le qualificatif d'aromaticité de la matière organique donné parfois à la mesure de l'absorbance UV). L'intensité de l'absorbance UV d'un échantillon d'eau étant proportionnelle au nombre de molécules contenant des doubles liaisons conjuguées dans cet échantillon, et ce nombre étant lui-même proportionnel à la concentration en matières organiques de ce même échantillon, la mesure de l'absorbance UV permet donc de déterminer (ou d'estimer) la teneur en matières organiques d'une eau, moyennant la détermination préalable du rapport de proportionnalité existant entre ces deux grandeurs. Deux longueurs d'ondes sont communément utilisées: 254 nanomètres (la plus fréquente) et 280 nanomètres.

NATURE DES MATIERES ORGANIQUES DOSEES

L'absorbance UV à 254 ou 280 nm est par essence une méthode de dosage de la matière organique dissoute. Les matières organiques particulières ne sont pas détectables par cette méthode. En outre, cette méthode ne dose pas toutes les molécules organiques dissoutes, mais uniquement celles contenant des carbones insaturés. L'utilisation de cette méthode pour doser de manière fiable et précise l'ensemble du compartiment organique dissous d'une masse d'eau subissant des variations temporelles de concentration implique donc que la proportion des molécules organiques absorbantes dans l'ensemble total des matières organiques présentes dans la masse d'eau considérée reste constante dans le temps, ce qui n'est pas toujours le cas. L'existence de variations temporelles de la proportion de ces molécules au sein de l'ensemble du compartiment organique dissous est une source d'erreur dans le dosage des matières organiques par absorbance UV dont il faut avoir conscience (voir ci-dessous et chapitre *conseils pratiques*).

AVANTAGES et INCONVENIENTS de la METHODE

Avantage: Les dosages peuvent se faire sur eau brute* sans ajout d'un quelconque réactif chimique. Cette absence de préparation rend possible l'automatisation de la mesure, permettant le dosage quasi en continu de la teneur en matière organique d'une eau. C'est un avantage majeur pour le pilotage des unités de traitement (possibilité d'adapter en temps réel les quantités de réactifs aux variations de teneurs en matière organique d'une eau). C'est aussi un avantage majeur pour l'établissement d'une concentration moyenne annuelle représentative de l'état de contamination d'une prise d'eau, laquelle, pour être juste, nécessite un grand nombre de mesure (typiquement 1 mesure par jour).

Inconvénients: Le premier inconvénient de la méthode est de nécessiter une calibration préalable de la relation existant entre absorbance UV et teneur en matières organiques. De la justesse de cette calibration dépendra la justesse des mesures. Le deuxième inconvénient est que la méthode repose sur le postulat que la proportion de molécules "absorbante" dans l'ensemble des matières organiques polluantes d'une eau ne varie pas quand la concentration totale en matières organiques varie. Ce postulat n'est pas toujours vérifié, créant des sources d'erreur dans les mesures. Enfin, d'autres molécules ou éléments dissous dans les eaux comme le Fer peuvent absorber les UV à 254/280 nm, nécessitant la mise en place de procédures de correction.

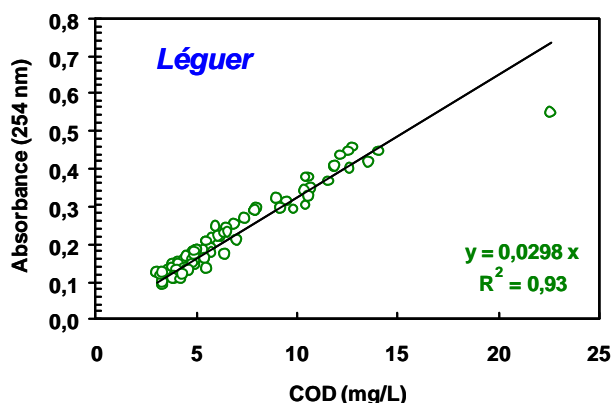
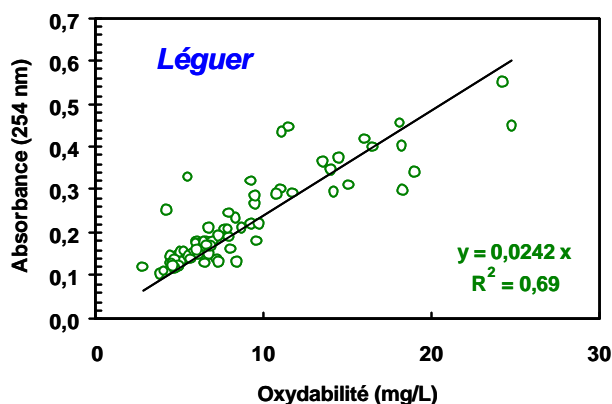
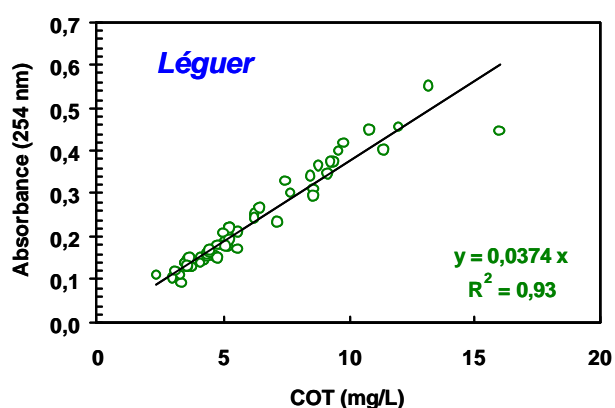
*En cas d'eaux fortement chargées en particules comme des eaux de rivières en crue, il conviendra d'instaurer un intervalle de temps suffisant entre la prise d'échantillon et la mesure afin de permettre la décantation des particules et éviter ainsi toute absorbance parasite d'une partie du rayonnement UV par celles-ci.

CONSEILS PRATIQUES AUX UTILISATEURS

Exemples de droites d'étalonnage obtenues dans le cas des eaux superficielles de Bretagne

La figure ci-dessous illustre les corrélations linéaires obtenues entre l'absorbance UV à 254 nm et la teneur en matière organique d'une eau. L'exemple présenté concerne les eaux du Léguer, à la station de pompage de Kériel. Les analyses rassemblées concernent une année hydrologique complète et incluent donc des épisodes de crue et des périodes d'inter-crue. Trois indicateurs de la matière organique (oxydabilité au KMnO_4 , Carbone Organique Total (COT), Carbone Organique Dissous (COD)) sont représentés. La figure montre que des corrélations linéaires sont obtenues dans les trois cas, autorisant donc une estimation de la valeur prise par chacun de ces indicateurs à partir de la simple mesure de l'absorbance UV à 254 nm, moyennant la détermination préalable de la pente des corrélations. La plus grande dispersion observée dans le cas de l'oxydabilité au KMnO_4 est liée à l'erreur relativement plus importante commise sur la mesure de ce paramètre.

Le tableau, quant à lui, montre que des corrélations linéaires du même type sont obtenus pour toutes les masses d'eau superficielles de Bretagne (cas des rivières ici) mais que la pente varie d'une masse d'eau à l'autre, d'où la nécessité de calibrer chaque masse d'eau indépendamment.



Rivière	Nombre de mesures	Pente (UV/COD)	R ²
Elorn (29)	200	0.0338	0.93
Léguer (22)	80	0.0325	0.92
Min Ran (22)	83	0.0304	0.94
Scorff (56)	198	0.0349	0.84
Frémur (35)	71	0.0416	0.93
Yar (22)	72	0.0385	0.96
Rance (35)	156	0.0266	0.82
Couesnon (35)	312	0.0298	0.93

Recommandations sur la manière d'effectuer un étalonnage

Plusieurs précautions doivent être prises pour étalonner une masse d'eau quant à son rapport absorbance UV sur teneur en matières organiques. Tout d'abord, l'étalonnage doit intégrer des périodes de crue et d'inter-crue, de manière à recouper la gamme de variation des teneurs en matière organique de la ressource considérée. Une façon de garantir cette représentativité est d'étaler la période d'étalonnage sur une année hydrologique complète. Deuxièmement, les mesures de l'absorbances UV et des indicateurs que l'on cherche à atteindre via cette mesure doivent être faites rigoureusement sur les mêmes échantillons. Troisièmement, le nombre de mesures doit être suffisant pour minimiser l'erreur sur le rapport absorbance/concentration (typiquement $n > 50$). Quatrièmement, il faut prendre en compte le fait que la pente des droites de corrélation peut varier entre les périodes d'étiage et le reste de l'année hydrologique, du fait d'un changement de composition des matières organiques. Une double calibration (en étiage et hors étiage) peut ainsi être parfois nécessaire. Enfin, dans le cas d'un basculement à la seule mesure de l'absorbance UV comme indicateur de la teneur en matière organique d'une eau, il faudra veiller à inclure périodiquement des mesures en parallèle du COT, du COD et/ou de l'oxydabilité au KMnO_4 , et ce, de manière à vérifier que la pente de(s) corrélation(s) utilisé(s) pour estimer la valeur de ces paramètres n'a pas changé depuis la phase initiale d'étalonnage.