

## Extraction de composés hydrophiles non ionisables des eaux par entraînement à la vapeur suivi d'une rétention sur résine XAD-4\*

Extraction of non ionic hydrophilic compounds from water by steam distillation followed by sorption on XAD-4 resin

C. YRIEIX, C. GONZALEZ<sup>1</sup>, C. ROULPH

Reçu le 13 octobre 1994, accepté le 13 novembre 1995\*\*.

### SUMMARY

Non ionic hydrophilic compounds are very often used as solvents in industrial activities or for domestic use. These compounds are generally alcohols, aldehydes, ketones and esters. They are not very dangerous for the environment at low concentrations. But when an hazardous pollution occurs, their presence at higher concentrations needs to identify and quantify them. Chlorination of humic substances during drinking water treatment can also generate chlorinated by-products (chlorinated ketones).

Because of their solubility in water, it is necessary to concentrate and extract them before gas chromatography analysis.

In this study, we described a method where liquid/gas (steam distillation) and liquid/solid (XAD-4 resin) extractions were combined. The aim of this work was to define analytical conditions to obtain the best efficiency for complete method.

In the first part, we developed liquid/solid extraction on XAD-4 resin by studying capacity factors, elution volumes and percolated water volumes. The sorption of nine non ionic hydrophilic compounds (ethanol, butanol-1, pentanol-1, ethyl acetate, n-butyl acetate, methylisobutylketone, cyclohexanone, diisobutylketone, butanal) from water onto microparticulate XAD-4 resin and their subsequent recovery into water-methanol mixtures was used to estimate the capacity factor ( $k'_{\text{water}}$ ) for each analyte. According to capacity factor values, we could observed 3 kinds of compounds:

- high hydrophilic compounds such as ethanol which were not very well retained by the resin ( $k'_{\text{water}} = 11$ ),

1. Laboratoire Génie de l'Environnement Industriel, Ecole des Mines d'Alès, 6 avenue de Clavières, 30319 Alès Cedex.

\* Communication présentée au Colloque International du GRUTTEE « Les sous-produits de traitement et d'épuration des eaux », les 29 et 30 septembre 1994 à Poitiers.

\*\* Les commentaires seront reçus jusqu'au 15 juin 1997.

- moderate hydrophilic compounds such as ethyl acetate, butanol-1, butanal, pentanol-1 for which capacity factors were less than 100,
- weak hydrophilic compounds which were well retained by the resin, capacity factor equal to 1770 for diisobutylketone.

Subsequently, mobilization/recovery by frontal elution into each of four different solvents (dichloromethane, acetone, acetonitrile, methanol) was studied in order to define for each of the analytes an optimal recovery procedure. Recoveries were dependent on the volume of the water sample passing through the column (100 ml, 200 ml, 400 ml) and on volume of solvent used for the elution. The better conditions were observed when 200 ml of water was passing through the column and when the elution was performed by 14 ml of acetone. Mean recovery was 80%. Methylisobutylketone, pentanol-1 and ethyl acetate were extracted with a yield higher than 80%. On the opposite, butanal and 2,2 dichloroethanol have presented a poor recovery around 60%.

In second part, steam distillation was also assessed for the concentration of analytes into 200 ml condensate from 4 litres aqueous sample. Mean recovery was 77%. Higher recoveries were observed for ethyl acetate, butanol-1, pentanol-1 and 1,1 dichloroacetone. Dichloroethanol was not extracted with a suitable recovery yield (around 33%).

These two extraction methods were combined to increase the extraction specificity of non ionic hydrophilic compounds. In a preliminary concentration step, the analytes were recovered by steam distillation from 4 litres water samples. Analytes were sorbed from condensate on to a 7 cm x 1,5 cm column of XAD-4 resin then eluted with 14 ml acetone. The column eluate was concentrated to 4 ml, at room temperature in a gentle stream of nitrogen and analysed by gas chromatography.

The extraction procedure was applied to 18 compounds (butanol-1, pentanol-1, hexanol-1, octanol-1, decanol, 2,2 dichloroethanol, ethyl acetate, n-butyl acetate, methyl hexanoate, methyl octanoate, methylisobutylketone, diisobutylketone, 1,1 dichloroacetone, octanone-2, butanal, hexanal, octanal, benzaldehyde) in spiked ultra pure water and also to 15 compounds (same compounds excepted benzaldehyde and 2,2 dichloroethanol) in spiked natural water. Mean recovery percentages for the analytes in ultra pure water and in natural water were respectively around 60% and 63%. Those results have demonstrated that water medium did not interfered on the efficiency of the complete method. In case of spiked natural water, recovery yields ranged between 42% (butanol-1) and 83% (octanol-1).

**Key words :** *non ionic hydrophilic compounds, steam distillation, XAD-4 resin extraction, GC/FID.*

## RÉSUMÉ

L'efficacité de l'extraction sur résine XAD-4 a été étudiée à partir de neuf composés hydrophiles non ionisables (alcools, aldéhydes, cétones, esters). Le facteur de capacité ( $k'$ ) est déterminé expérimentalement par élution frontale de différentes fractions volumiques de méthanol. Les rendements de récupération sont évalués pour quatre solvants. L'efficacité maximale et le facteur de concentration optimal sont définis en fonction du volume de percolation et du volume d'élution. Le rendement moyen est de 80 % après élution par l'acétone.

L'entraînement dynamique à la vapeur est par ailleurs développé pour concentrer les composés dans 200 ml de distillat à partir de 4 litres d'échantillon. Le rendement moyen est de 77 %. Ces deux techniques sont associées afin d'accroître la spécificité de la méthodologie analytique vis-à-vis des composés hydrophiles non ionisables. Après un entraînement de l'échantillon d'eau, le condensat est ensuite percolé sur une colonne de résine XAD-4 (7 cm x 1,5 cm),

**L'éluat s'effectuant par 14 ml d'acétone. L'éluat est alors concentré, à température ambiante, par un courant d'azote jusqu'à 4 ml, puis analysé par un chromatographe en phase gazeuse. Cette méthodologie a été appliquée à une eau naturelle artificiellement polluée par 15 composés hydrophiles non ionisables. Les rendements de récupération sont compris entre 42 % et 83 % (rendement moyen de 63 %).**

**Mots-clés :** *composés hydrophiles non ionisables, entraînement à la vapeur d'eau, extraction sur résine XAD-4, CPG/DIF.*

## 1 – INTRODUCTION

Les composés hydrophiles non ionisables sont largement utilisés, comme solvants, dans diverses activités industrielles (pharmacie, peinture, vernis, parfums, colles...) ou bien à des fins domestiques et sont donc susceptibles d'être rejetés dans le milieu aqueux.

Ce sont en général des alcools, des aldéhydes, des cétones ou encore des esters. Ces molécules ne provoquent pas, à de très faibles teneurs, de risques majeurs pour l'environnement. Cependant, en cas de pollution accidentelle, leur présence à de fortes teneurs peut justifier l'identification de ces composés alors potentiellement dangereux.

Cette famille de composés est rarement prise en compte par les organismes de protection des eaux (EPA). Cette constatation est liée à la difficulté de les extraire du milieu aqueux. KEITH (1979) a pour sa part établi, avec le concours d'un comité d'experts, une liste de composés de « références » pour évaluer et comparer les méthodologies analytiques. Parmi cette liste de polluants prioritaires, se retrouvent un certain nombre de composés hydrophiles non ionisables (alcools, aldéhydes, esters, cétones).

Par ailleurs, ces composés (tétrachloroacétone) peuvent être générés par chloration de la matière humique lors du traitement des eaux potables (LE CLOIREC P. *et al.*, 1990).

Les composés hydrophiles non ionisables ont tendance du fait de leur hydro-solubilité à se disperser rapidement dans le milieu naturel. Une étape d'extraction et de préconcentration est par conséquent nécessaire pour atteindre des seuils analytiques compatibles avec les techniques chromatographiques.

L'extraction par un solvant organique est peu adaptée pour ce type de composés (JUNK G.A. et RICHARD J.J., 1981). Les techniques liquide/gaz (L/G) et liquide/solide (L/S) sont généralement préconisées. Les principales techniques L/G décrites sont l'entraînement dynamique gazeux et piégeage sur un adsorbant (RAMSTAD T. et NESTRICK T.J., 1981), l'entraînement gazeux en circuit fermé (CLSA), l'entraînement à la vapeur d'eau (DIX K.D. et FRITZ J.S., 1987) et la distillation (POOLE C.F. et SCHUETTE S.A., 1983).

L'entraînement à la vapeur peut être combiné à une adsorption sur phase solide (Tenax GC, silice C<sub>18</sub>, XAD-4) (DIX K.D. et FRITZ J.S., 1990).

De par leur forte hydrosolubilité, les molécules polaires de faible poids moléculaire sont faiblement piégées sur charbon (GIUSTI D.M. *et al.*, 1974) et sur polymère poreux (LE CLOIREC P. *et al.*, 1990). Les composés de poids moléculaire plus élevé sont bien mieux retenus (POOLE C.F. et SCHUETTE S.A., 1983). Une étude comparative (BLOK V.C. *et al.*, 1983) de deux polymères poreux (XAD-4 et XAD-2) a montré que les meilleurs rendements de récupération sont obtenus sur résine XAD-4 pour la méthylisobutylocétone et la cyclohexanone.

Cependant, l'extraction L/S n'est pas spécifique des composés hydrophiles non ionisables. Elle est aussi efficace pour les composés hydrophobes non volatils. Parallèlement, l'entraînement dynamique gazeux s'applique le plus souvent aux composés hydrophobes volatils.

Dans le cadre de cet article, les techniques L/G (entraînement à la vapeur) et L/S (XAD-4) sont associées pour augmenter la spécificité de l'extraction des composés hydrophiles non ionisables.

L'optimisation de l'étape d'extraction L/S a été développée afin de définir les limites d'utilisation de la résine XAD-4 vis-à-vis des composés polaires et de faible poids moléculaire (facteurs de capacité). Les paramètres d'extraction (choix du solvant d'éluion, volume d'éluion, volume de percolation) sont déterminés pour obtenir une efficacité maximale et pour atteindre un facteur de concentration optimal.

L'entraînement dynamique est réalisé par génération de vapeur et son efficacité évaluée à partir de solutions synthétiques.

A partir des résultats obtenus, pour chacune des deux techniques d'extraction, un protocole analytique global est alors appliqué sur 18 molécules modèles pour une étude de reproductibilité. Enfin, l'application de ce protocole, à une eau naturelle artificiellement polluée, permet de confirmer sa validité.

## 2 – MATÉRIEL ET MÉTHODES

### 2.1 Matériel

#### 2.1.1 Réactifs

Les solvants utilisés sont tous de qualité chromatographique ; méthanol RS HPLC (Carlo Erba), acétonitrile RS pour HPLC préparative (Carlo Erba), dichlorométhane RS pour l'analyse de pesticides (Carlo Erba), acétone HPLC grade (Rathburn). L'eau ultrapure est obtenue grâce à un système de purification MilliQ (Millipore).

Les composés étalons proviennent tous de Theta (Newton Square, USA) et sont tous de qualité chromatographique (99 % +).

La résine Amberlite XAD-4 (Röhm & Haas, Philadelphia, USA) est nettoyée suivant le protocole cité par JUNK (JUNK G.A. *et al.*, 1974). Les particules fines sont préalablement éliminées en imbibant la résine de méthanol et en laissant décanter. Les billes restantes (0,25-0,85 mm) sont purifiées sur soxhlet par

extraction séquentielle de 8 heures par le méthanol, l'acétonitrile et l'acétone. La résine est ensuite conservée dans du méthanol.

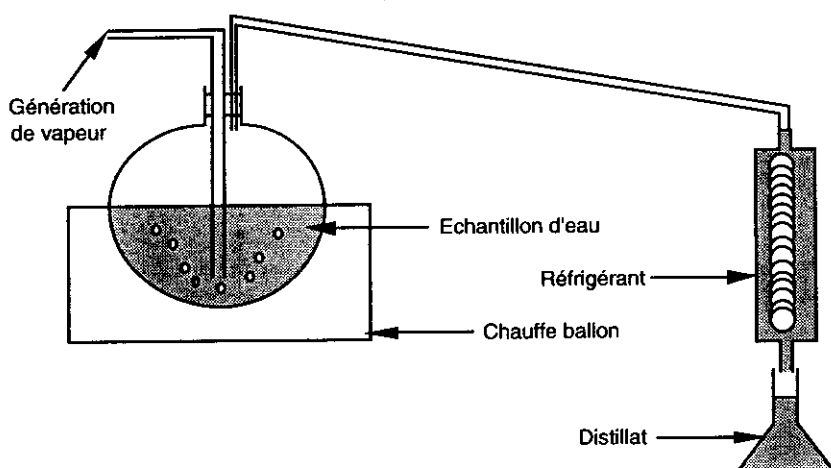
## 2.1.2 Matériel d'extraction

**2.1.2.1 Colonne de résine XAD-4 :** La colonne est constituée d'un support en verre Pyrex® (longueur 10 cm, diamètre interne 1,5 cm). Un tampon de laine de verre silanisé est placé dans la partie inférieure de la colonne. Une masse de 3,2 g est introduite (hauteur de 7 cm). Un second tampon de laine de verre est introduit pour tasser les billes. Le méthanol est finalement drainé pour effleurer la partie supérieure de l'adsorbant. -

L'échantillon d'eau est percolé à travers la colonne grâce à une pompe électromagnétique (Prominent Réf. A0308T). Le débit est contrôlé par l'intermédiaire d'une membrane de Téflon. L'amplitude de course et la fréquence de pulsation de la membrane permettent de régler le débit. La tuyauterie en téflon est préalablement nettoyée à l'acétone dans un bain à ultrasons.

**2.1.2.2 Matériel d'entraînement à la vapeur :** Les solutions aqueuses sont entraînées à la vapeur par un système conventionnel (fig. 1). Il comprend un chauffe ballon thermostaté contrôlant avec précision l'ébullition d'un ballon de 5 litres (Pyrex®) contenant l'échantillon d'eau. La recondensation est réalisée par un réfrigérant en verre borosilicaté à spirale chemisée (longueur effective 150 mm, Quickfit – France). Il présente une surface double équipée d'une spirale intérieure (surface approximative de 430 cm<sup>2</sup>).

La production de vapeur d'eau est réalisée par un générateur de vapeur 1500 (Büchi – Suisse). La vaporisation se fait au moyen d'électrodes à immersion concentriques, travaillant sans addition d'électrolyte. Le générateur de vapeur est raccordé à la conduite d'eau.



**Figure 1** Système d'entraînement à la vapeur.  
*Steam distillation system.*

## 2.2 Modes opératoires

### 2.2.1 Détermination des facteurs de capacité sur résine XAD-4

La colonne est préalablement conditionnée par passage de 100 ml de phase liquide suivant les trois mélanges à faire percoler (rapport 50/50, 70/30 et 90/10 de méthanol dans l'eau).

Les étalons sont préparés dans 100 ml de phase liquide correspondant aux trois mélanges. Les composés hydrophiles non ionisables présentent des concentrations entre 0,8 et 1,4 mg/l. Chaque phase liquide est percolée de façon gravitaire sur la résine XAD-4. Des aliquotes de 10 ml sont récupérées. Un profil d'éluion est tracé pour chaque molécule après analyse par CPG/DIF.

### 2.2.2 Détermination des volumes d'éluion et de percolation

La colonne est conditionnée en lavant 2 fois la résine avec 20 ml d'eau ultrapure. Les tuyauteries sont préalablement rincées par 100 ml d'eau ultrapure non dopée. La colonne est ensuite reliée à la pompe. L'échantillon d'eau préparé dans une fiole jaugée est alors percolé à travers la colonne à un débit de 12 ml/min.

Le volume de rinçage de la fiole jaugée (dixième du volume à faire percoler) est passé quand l'échantillon a fini de percoler, il sert en même temps à rincer les tuyauteries avant l'étape de désorption mais aussi à minimiser les pertes par fixation sur les parois en verre et en Téflon.

La pompe est déconnectée et une seringue de 25 ml est disposée à l'extrémité supérieure de la colonne. Le solvant d'éluion est alors introduit de façon gravitaire à travers la résine. L'éluat est récupéré et, après homogénéisation, analysé par CPG/DIF.

La résine est enfin régénérée après passage de 2 fois 20 ml de solvant d'éluion. Si la colonne n'est pas réutilisée immédiatement, un rinçage et un conditionnement dans le méthanol s'imposent pour sa conservation.

#### 2.2.2.1 Optimisation de l'étape d'éluion

L'échantillon est préparé dans des fioles jaugées en ajoutant 100 µl de solution mère dans 100 ml d'eau. Les composés hydrophiles non ionisables présentent des concentrations entre 0,8 et 1,4 mg/l.

Les 100 millilitres d'eau ultrapure sont percolés à un débit de 12 ml/min. La colonne est d'abord rincée par 4 ml de solvant pour éliminer l'eau de la phase solide. La résine est ensuite éluee par le solvant organique (dichlorométhane, méthanol, acétone ou acétonitrile). Les 25 premiers millilitres sont récupérés par aliquotes de 1 ml. Un profil d'éluion est tracé après leur analyse par CPG/DIF.

#### 2.2.2.2 Optimisation de l'étape de percolation

100 µl de solution mère dans l'acétone sont dilués dans 100 ml, 200 ml et 400 ml d'eau ultrapure. L'échantillon est percolé à travers la colonne. Après rinçage de la résine XAD-4 par 4 ml d'acétone, l'éluion est fixée à 14 ml d'acétone. L'analyse des extraits s'effectue par CPG/DIF.

### 2.2.3 Entraînement à la vapeur

La vapeur d'eau est générée et vient entraîner l'échantillon d'eau. L'entraînement à la vapeur est alors dit « dynamique ». L'échantillon d'eau est préalablement chauffé. Lorsqu'il atteint une température proche de 100 °C, le système de génération de vapeur est mis en marche pour fournir un entraînement à 1,5 kg de vapeur d'eau par heure à une pression relative de 0,05 atm.

Le protocole d'entraînement à la vapeur est appliqué à 3 et 4 litres d'eau ultrapure dopée par les composés modèles étudiés lors de l'extraction sur résine XAD-4 (concentrations dans l'eau comprises entre 20 et 47 µg/l). Le condensat (200ml) est ensuite percolé sur la résine XAD-4. Après rinçage de la résine XAD-4 par 4 ml d'acétone, les molécules sont éluées par 14 ml d'acétone. L'extrait est enfin injecté en CPG/DIF.

### 2.2.4 Analyse chromatographique

Un chromatographe en phase gazeuse Hewlett Packard 5890 équipé d'un injecteur split/splitless et d'un détecteur à ionisation de flamme est utilisé pour l'analyse des extraits.

Le chromatographe est couplé à un intégrateur Varian 4290. La colonne chromatographique est une Supelcowax-10 (Supelco) mégabore (longueur 30 m – diamètre interne 0,53 mm – épaisseur de film 0,5 µm). Le gaz vecteur employé est de l'azote de qualité U.

Les étalons sont préparés dans l'acétone à partir d'une solution mère comprise entre 800 et 1410 mg/l. Les éluats sont injectés 2 fois et les résultats sont comparés à l'étalonnage. Les conditions opératoires sont identiques quel que soit le protocole d'extraction.

Les températures sont fixées à 220 °C pour l'injecteur et à 250 °C pour le détecteur. Le débit de la colonne est réglé à 5 ml/min. La division du flux au niveau de l'injecteur est de 1/10. Les analyses sont réalisées à partir de l'injection de 1 µl.

Les conditions analytiques sont les suivantes : 32 °C pendant 4 min ; 5 °C/min jusqu'à 90 °C ; 0,1 min à 90 °C ; 10 °C/min jusqu'à 170 °C ; 0,1 min à 170 °C.

## 3 – RÉSULTATS

### 3.1 Composés modèles

Les limites d'utilisation des techniques d'extraction liquide/solide (L/S) et liquide/gaz (L/G) ainsi que leur association ont été évaluées à partir de solutions synthétiques comprenant des alcools, des cétones, des aldéhydes et des esters (tabl. 1). Ces composés ont été choisis en fonction de leur poids moléculaire, de leur température d'ébullition, de leur pression de vapeur saturante et de leur solubilité dans l'eau. Ces molécules modèles sont ainsi représentatives de la diversité des propriétés physico-chimiques caractéristiques des composés hydrophiles non ionisables :

- faiblement (diisobutylcétone) à très hydrosoluble (acétate d'éthyle),
- peu (octanol) à très volatil (butanol).

L'efficacité des extractions L/S et L/G, de la concentration des extraits par évaporation dépend essentiellement des propriétés physico-chimiques des composés (hydrosolubilité, volatilité).

**Tableau 1** Propriétés physico-chimiques de quelques composés hydrophiles non ionisables.

**Table 1** Physical and chemical properties of non ionic hydrophilic compounds.

Composés modèles	Poids moléculaire <sup>1</sup> (g/mole)	Température d'ébullition <sup>1</sup> (°C)	Pression de vapeur saturante <sup>1</sup> (hPa à 20 °C)	Solubilité dans l'eau <sup>1</sup> (mole/l à 20 °C)
Ethanol	46,07	78	59	•
Butanol-1	74,12	117	6,7	1,04
Pentanol-1	88,15	138	3	3,06 10 <sup>-1</sup>
Hexanol-1	102,18	157	1	5,67 10 <sup>-2*</sup>
2,2 Dichloroéthanol	114,96	146	/	/
Octanol-1	130,23	195	0,3	3,84 10 <sup>-3*</sup>
Décanol-1	158,29	230	1 (70 °C)	non miscible
Cyclohexanone	98,15	155	4,7	8,15 10 <sup>-3</sup>
Méthylisobutylcétone	100,16	116	20	1,89 10 <sup>-1</sup>
1,1 Dichloroacétone	126,97	117	/	2,52 10 <sup>-1</sup>
Diisobutylcétone	142,24	168	2,6	3,51 10 <sup>-3</sup>
Butanal	72,11	76	148	9,84 10 <sup>-1</sup>
Hexanal	100,16	130	12	/
Benzaldéhyde	106,13	179	1 (26 °C)	3,76 10 <sup>-2</sup>
Octanal	128,22	168	95 (50 °C)	/
Acétate d'éthyle	88,10	77	97	9,08 10 <sup>-1</sup>
Acétate de n-butyle	116,16	126	13	6,02 10 <sup>-2*</sup>
Hexanoate de méthyle	130,19	151	/	non miscible
Octanoate de méthyle	158,24	195	/	/

<sup>1</sup> données physico-chimiques trouvées dans le catalogue MERCK, Réactifs-Diagnostics, 1993.

\* données physico-chimiques empruntées à GIUSTI D.M. *et al.* (1974).

### 3.2 Extraction liquide/solide

La résine XAD-4 étant fréquemment utilisée pour l'extraction des composés organiques de l'eau, l'efficacité de l'extraction L/S a été déterminée essentiellement sur cet adsorbant à partir de solutions synthétiques.



### 3.2.1 Facteur de capacité

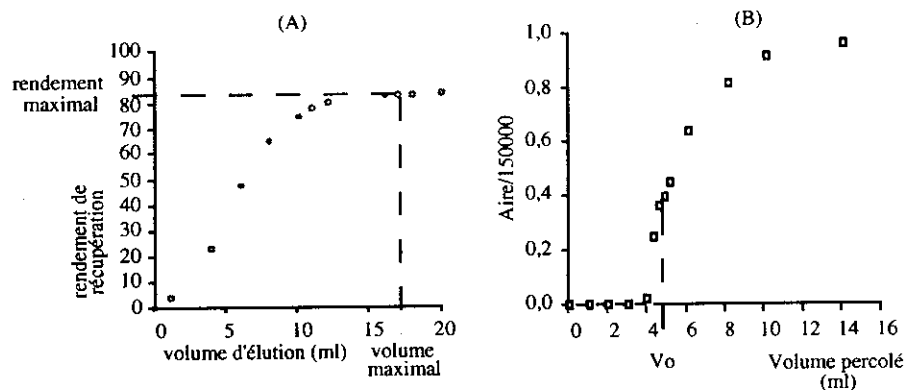
Le facteur de capacité  $k'_{\text{eau}}$  défini dans l'eau pure caractérise la rétention des solutés sur un adsorbant (ROSSET R. *et al.*, 1982). Il est défini expérimentalement à partir de la relation :

$$k'_{\text{eau}} = \frac{V_r - V_m}{V_m}$$

$V_r$  = volume de rétention,

$V_m$  = volume de phase mobile.

Le volume de phase mobile correspond au volume mort géométrique de la colonne ( $V_0$ ); c'est à dire au volume de rétention nulle. Le volume mort ( $V_0$ ) a été déterminé expérimentalement en réalisant, sur la colonne de XAD-4, une élution frontale d'une solution aqueuse de  $\text{KNO}_3$  à 20 mg/l saturée par KCl 1 M (BERENDSEN G.E. *et al.*, 1980 ; HENNION M.C. et ROSSET R., 1988). L'analyse des nitrates s'effectue en différé par chromatographie liquide en phase inverse avec détection UV. Le tracé de la courbe de percée permet de définir  $V_0$  au point d'inflexion (fig. 2B). Par cette méthode, le volume mort de la colonne utilisée pour cette série d'expériences équivaut à 4,6 ml.



**Figure 2** (A) Détermination du volume maximal d'élution; (B) Détermination du volume mort de la colonne XAD-4.

(A) Maximal elution volume determination; (B) Dead volume XAD-4 column determination.

Les volumes de rétention sont définis pour différentes fractions volumiques de méthanol dans l'eau (0,5-0,7-0,9). Cette méthodologie, couramment employée pour déterminer les facteurs de capacité sur différents adsorbants (SCHOENMAKERS P.J. *et al.*, 1981 ; WERKHOVEN-GOEWIE C.E. *et al.*, 1981), permet d'accélérer l'élution des solutés. L'étude se déroule par élution frontale, la percolation des mélanges étant réalisée en continu. A partir du tracé du profil d'élution, le volume de rétention  $V_r$  est déterminé au point d'inflexion.

Les facteurs de capacité  $k'$  sont calculés selon l'équation (1). Les valeurs de  $k'_{\text{eau}}$  sont déterminées à partir de la relation de linéarité suivante (2) :

$$\log k' = a \Phi + b \quad (2)$$

$\Phi$  = fraction volumique de méthanol dans l'eau

$k'_{\text{eau}}$  est défini par extrapolation pour une fraction volumique nulle.

En règle générale, les coefficients de corrélation obtenus (tabl. 2) sont satisfaisants ( $r > 0,98$ ). Ces résultats ne permettent cependant pas de démontrer la linéarité sur toute la gamme des fractions volumiques (0 à 1) et l'extrapolation ( $\Phi = 0$ ) ne conduit qu'à une approximation de  $k'_{\text{eau}}$ . Toutefois, les conditions expérimentales étant identiques pour tous les composés étudiés, la comparaison des  $k'_{\text{eau}}$  permet de dégager des différences de rétention de la résine XAD-4.

Ces résultats indiquent que les composés très hydrosolubles (éthanol, acétate d'éthyle, butanol-1) sont faiblement retenus. Par contre, les molécules peu hydrosolubles (acétate de n-butyle, diisobutylcétone) présentent des  $k'_{\text{eau}}$  plus élevés. Pour l'acétate de n-butyle et la méthylisobutylcétone, deux valeurs de  $\Phi$  sont seulement étudiées. Pour ces deux composés, un faible pourcentage de méthanol dans l'eau (50 %) ne permet pas de mesurer le volume de rétention.

**Tableau 2** Facteurs de capacité définis sur résine XAD-4.

**Table 2** Capacity factors estimated on XAD-4 resin.

Composés	$\log k' = a \Phi + b$	Coefficient de corrélation	$k'_{\text{eau}}$
Ethanol	$\log k' = -1,57 \Phi + 1,03$	0,987	11
Acétate d'éthyle	$\log k' = -1,39 \Phi + 1,55$	0,993	35
Butanol-1	$\log k' = -1,71 \Phi + 1,59$	0,996	39
Butanal	$\log k' = -2,16 \Phi + 1,75$	0,996	56
Pentanol-1	$\log k' = -1,95 \Phi + 1,81$	0,999	65
Méthylisobutylcétone	$\log k' = -2,05 \Phi + 2,09$	0,999	124
Cyclohexanone	$\log k' = -2,41 \Phi + 2,25$	0,997	178
Acétate de n-butyle	$\log k' = -2,62 \Phi + 2,76$	*	573
Diisobutylcétone	$\log k' = -3,22 \Phi + 3,25$	*	1 770

\* Coefficient de corrélation non reporté car la mesure n'est effectuée que sur 2 valeurs de  $\Phi$ .

La rétention des composés sur la résine XAD-4 semble liée à l'hydrosolubilité des composés étudiés, comme l'indique la figure 3 ( $r = 0,9128$ ). Cependant, pour la cyclohexanone présentant une forte hydrosolubilité (80 g/l), le facteur de capacité est pourtant élevé ( $k'_{\text{eau}} = 178$ ). Cette constatation montre les limites de la généralisation de cette corrélation.

L'influence de la longueur de la chaîne alkylée sur la rétention est nettement mise en évidence par les résultats obtenus pour l'éthanol ( $k'_{\text{eau}} = 11$ ), le butanol-1 ( $k'_{\text{eau}} = 39$ ) et le pentanol-1 ( $k'_{\text{eau}} = 65$ ). Enfin, la rétention de composé cyclique

(cyclohexanone) semble favorisée par rapport à une structure aliphatique (méthylisobutylcétone).

D'après les valeurs expérimentales de  $k'_{\text{eau}}$  et leur relation de linéarité avec l'hydrosolubilité, trois classes de composés peuvent être définies :

- les composés très hydrosolubles (éthanol) pour lesquels  $k'_{\text{eau}}$  est faible ( $k'_{\text{eau}} = 11$ ),
- les composés moyennement hydrosolubles (acétate d'éthyle, butanol-1, butanal, pentanol-1),
- les composés peu hydrosolubles (méthylisobutylcétone, cyclohexanone, acétate de n-butyle, diisobutylcétone) pour lesquels  $k'_{\text{eau}}$  est relativement élevé.

L'étude des facteurs de capacité montre que l'extraction par la résine XAD-4 est relativement efficace pour les molécules moyennement hydrosolubles, tandis que les composés peu hydrosolubles sont les mieux extraits par cette méthode.

Pour les composés fortement hydrosolubles mais suffisamment volatils comme le butanol-1, l'éthanol, l'acétate d'éthyle, l'entraînement dynamique gazeux (KUO P.P.K., CHIAN E.S.K., DE WALLE F.B., KIM J.H., 1977) ou la distillation (KUO P.P.K. *et al.*, 1977) sont envisageables.

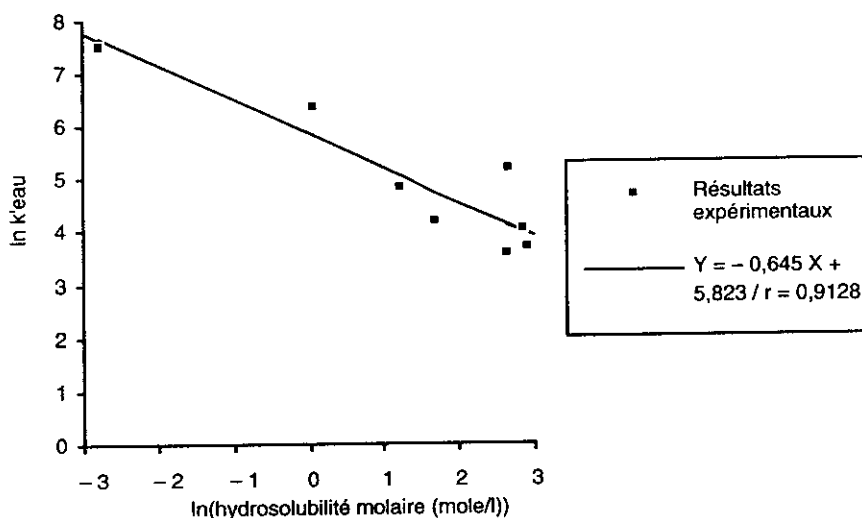


Figure 3 Relation entre le facteur de capacité et l'hydrosolubilité molaire.  
Relation between capacity factor and molar solubility.

### 3.2.2 Choix du solvant d'élution

La détermination du solvant d'élution est réalisée en fixant, le volume d'eau percolé à travers la colonne de résine XAD-4, à 100 ml. Pour chaque solvant (dichlorométhane, acétone, acétonitrile, méthanol), un front d'élution est tracé permettant ainsi de définir le volume d'élution maximal et le rendement d'extraction correspondant (fig. 2A).

L'acétone (*tabl. 3*) présente le meilleur pouvoir d'éluion (8,4 ml en moyenne) contre 20,7 ml pour le dichlorométhane. Le rendement d'extraction moyen obtenu pour l'acétone est de 91 %. Les taux de récupération des composés par les différents solvants sont proches. Cependant, l'écart-type le plus faible est observé pour l'acétone (8 %).

Pour assurer une éluion efficace de l'ensemble des molécules étudiées, le volume d'acétone utilisé devra être supérieur au volume d'éluion de la diisobutylcétone (10 ml). Ce composé est en effet fortement retenu par la résine XAD-4 ( $k'_{\text{eau}} = 1770$ ).

**Tableau 3** Volumes d'éluion maximaux (VM) et rendements d'extraction maximaux (RM).

**Table 3** Maximum elution volume (VM) and maximum extraction yields (RM).

Solvants	Dichlorométhane		Acétone		Acétonitrile		Méthanol	
	VM (ml)	RM (%)	VM (ml)	RM (%)	VM (ml)	RM (%)	VM (ml)	RM (%)
Acétone	24	55	/	/	13	61	16	66
Butanal	/	/	8	90	10	69	/	/
Acétate d'éthyle	20	96	8	100	10	100	15	84
Méthylisobutylcétone	20	87	8	100	/	/	15	92
Acétate de n-butyle	20	90	8	92	9	95	20	83
Diisobutylcétone	/	/	10	88	11	91	/	/
Butanol-1	18	85	8	90	12	81	14	93
1,1 Dichloroacétone	/	/	8	78	8	81	/	/
Pentanol-1	22	93	9	99	10	100	14	72
Cyclohexanone	/	/	9	98	12	96	20	73
2,2 Dichloroéthanol	/	/	8	78	10	83	/	/
Nombre de composés	6	6	10	10	10	10	7	7
Moyenne	20,7	84	8,4	91	10,5	86	16,3	80
Ecart type	1,9	14	0,7	8	1,4	13	2,4	10

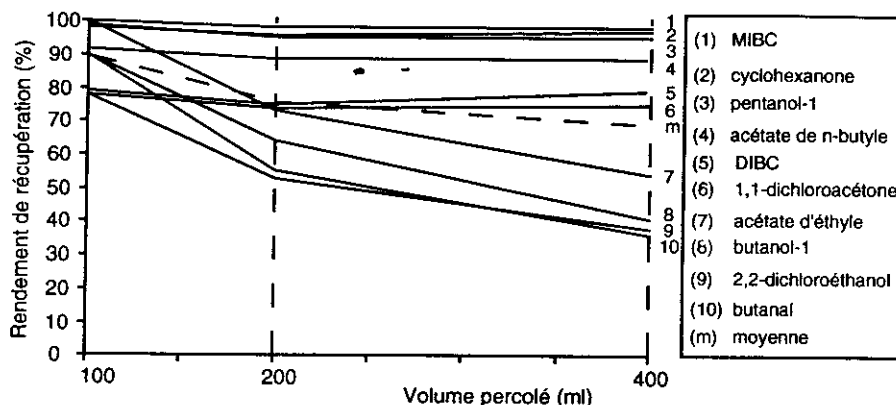
### 3.2.3 Influence du volume d'eau percolé

Pour mettre en évidence l'influence du volume de percolation sur l'efficacité de l'extraction liquide/solide, trois volumes d'eau ont été testés (100 ml, 200 ml, 400 ml) (*fig. 4*).

Il apparaît, là encore, que les différences observées sont en relation directe avec l'hydrosolubilité des composés. Ainsi, pour des molécules très solubles (butanol-1), le rendement de récupération chute dès 200 ml percolés. La diminution des rendements est alors de plus de 30 % pour le butanal, le butanol-1 et l'acétate d'éthyle. A l'opposé, pour les molécules moins hydrosolubles (méthyliso-

butylcétone, cyclohexone, pentanol-1), les rendements restent constants jusqu'à 400 ml.

En conséquence, le volume de percolation ne doit pas être supérieur à 200 ml afin de récupérer, avec un rendement convenable, les composés les plus hydro-solubles. Le rendement moyen, correspondant à ce volume, est de 80 %.



**Figure 4** Influence du volume de percolation sur les rendements de récupération.  
*Influence of percolation volume on recovery yields.*

### 3.2.4 Conclusions

L'ensemble des résultats obtenus (facteur de capacité, volume d'éluion, volume de percolation) indiquent clairement les limites de l'extraction liquide/solide en relation directe avec l'hydrosolubilité. Les molécules hydrosolubles sont plus difficiles à extraire par cette méthode.

## 3.3 Extraction liquide/gaz

L'extraction liquide/solide montrant certaines limites, l'extraction liquide/gaz a donc été envisagée. Son efficacité est déterminée à partir de solutions synthétiques.

### 3.3.1 Choix du système d'extraction L/G

Selon la bibliographie, l'entraînement à la vapeur s'applique assez bien à l'extraction des composés hydrophiles non ionisables (DIX K.D. et FRITZ J.S., 1987 ; DIX K.D. et FRITZ J.S. 1990).

Cet entraînement est réalisé en utilisant un générateur de vapeur. Les résultats (tabl. 4) sont déterminés à partir d'un volume d'eau de 3 litres.

Les composés sont en moyenne récupérés à 80 % dans les 200 premiers millilitres de condensat, justifiant de ne pas poursuivre l'entraînement au delà de ce volume. Dans ces conditions, le facteur de concentration est de 15.

Les rendements de récupération les plus élevés (> 90 %) sont obtenus pour des composés présentant une hydrosolubilité et une pression de vapeur saturante relativement importante.

Les composés limitants sont dans ce cas la diisobutylcétone et le 2-2 dichloroéthanol.

**Tableau 4** Rendements de récupération pour 3 litres et 4 litres d'eau.

**Table 4** *Recuperation yields obtained from 3 litres and 4 litres of water.*

Composés	3 litres		4 litres	
	Concentration (µg/l)	Rendement (%)	Concentration (µg/l)	Rendement (%)
Butanal	27	91	20	86
Acétate d'éthyle	30	95	22	96
Acétate de n-butyle	29	75	22	75
Butanol-1	27	95	20	91
Diisobutylcétone	27	64	20	64
1,1 Dichloroacétone	44	90	33	86
Pentanol-1	27	90	20	88
2,2 Dichloroéthanol	47	37	35	33
Moyenne	32	80	24	77
Ecart-type	/	18	/	19

### 3.3.2 Volume d'eau traité

Afin d'accroître le facteur de concentration de cette méthode d'extraction, le volume d'échantillon est augmenté à 4 litres.

Les rendements de récupération sont du même ordre de grandeur (*tabl. 4*) et montrent que l'augmentation du volume d'eau traité ne modifie pas l'efficacité de l'extraction liquide/gaz.

L'entraînement dynamique à la vapeur permet une récupération des composés hydrophiles non ionisables avec un rendement moyen de 77 % et un facteur de concentration de 20.

Certains auteurs ont envisagé, pour augmenter ce facteur de reextraire le condensat (KUO P.P.K. et al., 1977). Pour notre part, ayant développé l'optimisation de l'extraction liquide/solide, nous avons préféré associer ces deux techniques.

## 3.4 Association des techniques L/G et L/S

### 3.4.1 Protocole analytique global

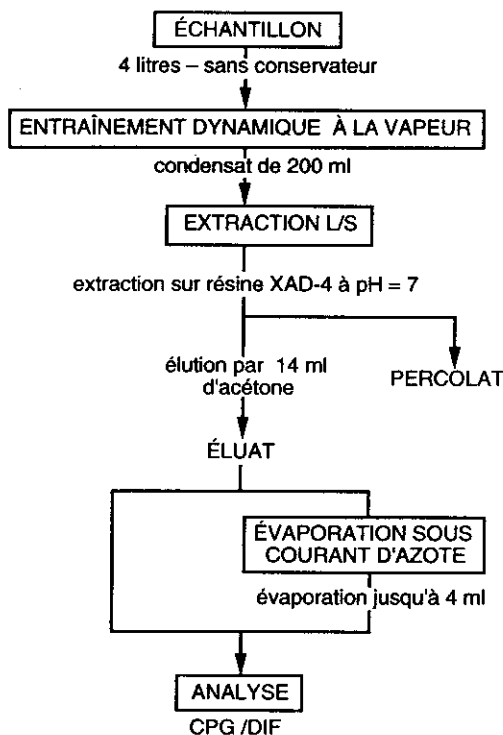
Les 200 ml de condensat, récupérés après l'entraînement à la vapeur de 4 litres d'eau, sont ensuite percolés sur la résine XAD-4. L'élution est effectuée par 14 ml d'acétone. Le facteur de concentration est, dans ces conditions, de 286. Afin d'abaisser les seuils analytiques de la chromatographie en phase gazeuse,

l'éluat est évaporé à température ambiante jusqu'à 4 ml, conduisant alors à un facteur global de concentration de 1000.

Une étude comparative (YRIEIX C., 1994) de deux techniques d'évaporation (sous courant d'azote et microconcentrateur Kuderna-Danish) a montré, d'une part, que les rendements de récupération sont plus élevés pour l'évaporation sous courant d'azote et, d'autre part, que les composés volatils (butanal, acétate d'éthyle) présentent de faibles taux de récupération.

Par conséquent, le protocole final (fig. 5) conserve les deux alternatives suivantes :

- évaporation jusqu'à 4 ml permettant d'augmenter le facteur de concentration,
- analyse directe de l'éluat (sans évaporation) afin de quantifier, dans des conditions analytiques plus fiables, les composés volatils.



**Figure 5** Protocole analytique global.  
*Complete analytical procedure.*

### 3.4.2 Etude de reproductibilité

Le protocole précédemment présenté a été appliqué à 18 molécules hydrophiles non ionisables. Cette étude a été réalisée sur 5 échantillons d'eau ultrapure dopée.

Les rendements de récupération sont calculés en englobant les étapes d'entraînement à la vapeur et l'extraction sur XAD-4. L'évaporation n'a pas été prise en compte dans cette étude de reproductibilité.

Le rendement moyen de récupération, pour l'ensemble des analytes, est de 60 % (tabl. 5). L'écart-type (17 %) démontre l'homogénéité de ce protocole analytique vis-à-vis de la fraction hydrophile non ionisable.

**Tableau 5** Association des techniques L/G et L/S, application à une solution synthétique (1) et à une eau naturelle (2).

**Table 5** Association of L/G and L/S technics ; application to a synthetic solution (1) and to natural water (2).

Composés	Concentration (µg/l)	<sup>1</sup> Rendement moyen en % (x)*	<sup>2</sup> Rendement (%)
Butanal	34	44 (5)	49
Acétate d'éthyle	37	70 (5)	65
Méthylisobutylcétone	33	72 (5)	74
Acétate de n-butyle	37	67 (4)	68
Hexanal	36	65 (4)	65
Butanol-1	34	48 (4)	42
Diisobutylcétone	33	50 (7)	53
Hexanoate de méthyle	17	63 (3)	59
1,1 Dichloroacétone	109	64 (6)	/
Pentanol-1	34	68 (7)	65
Octanone-2	34	75 (3)	77
Octanal	34	41 (2)	46
Hexanol-1	17	80 (1)	75
Octanoate de méthyle	17	48 (9)	48
Octanol-1	17	85 (2)	83
Décanol-1	17	70 (2)	66
Benzaldéhyde	32	60 (4)	/
2,2 Dichloroéthanol	115	12 (9)	/
Moyenne	34	60	63
Ecart-type	/	17	13

\* (x) : coefficient de variation, reproductibilité sur 5 échantillons.

### 3.5 Application à une eau naturelle artificiellement polluée

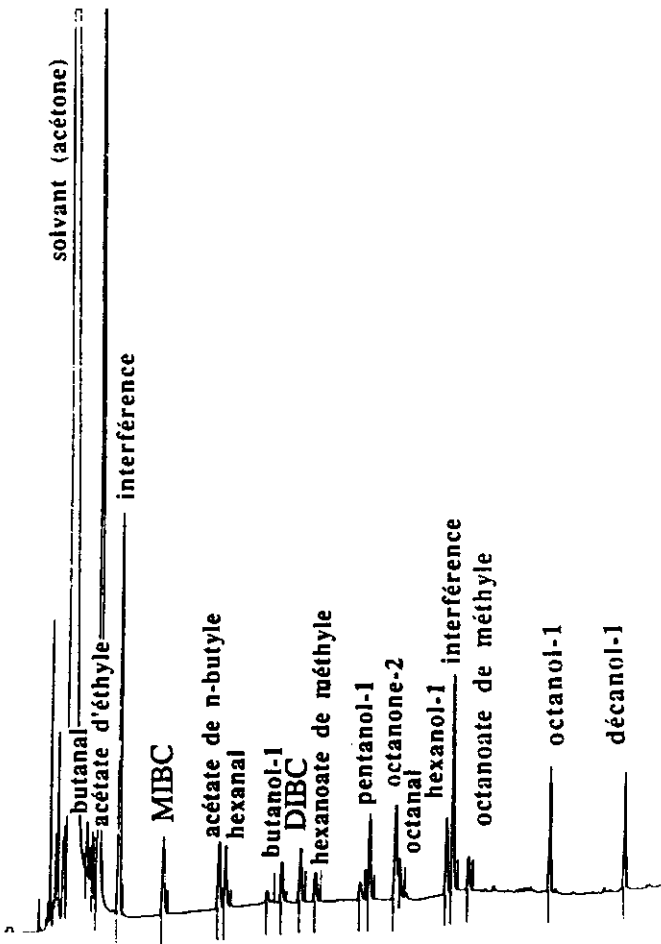
Les coefficients de variation sont compris entre 1 % (hexanol-1) et 9 % (octanoate de méthyle, 2,2 dichloroéthanol), la valeur moyenne étant égale à 4,5 %. Les résultats sont tout à fait satisfaisants puisqu'ils concernent trois étapes analytiques (entraînement à la vapeur, extraction sur résine XAD-4, analyse par CPG/DIF).



Les résultats obtenus sont en relation avec les propriétés physico-chimiques des molécules. L'étape d'extraction sur résine XAD-4 est plutôt limitée par les composés les plus hydrosolubles. L'efficacité de l'entraînement à la vapeur est au contraire plus faible vis-à-vis des composés les moins hydrosolubles.

L'étude de reproductibilité en milieu synthétique ayant donné des résultats satisfaisants, la validité de ce protocole a été confirmée pour une eau de surface (4 litres) artificiellement polluée par les mêmes molécules (15 composés au lieu de 18).

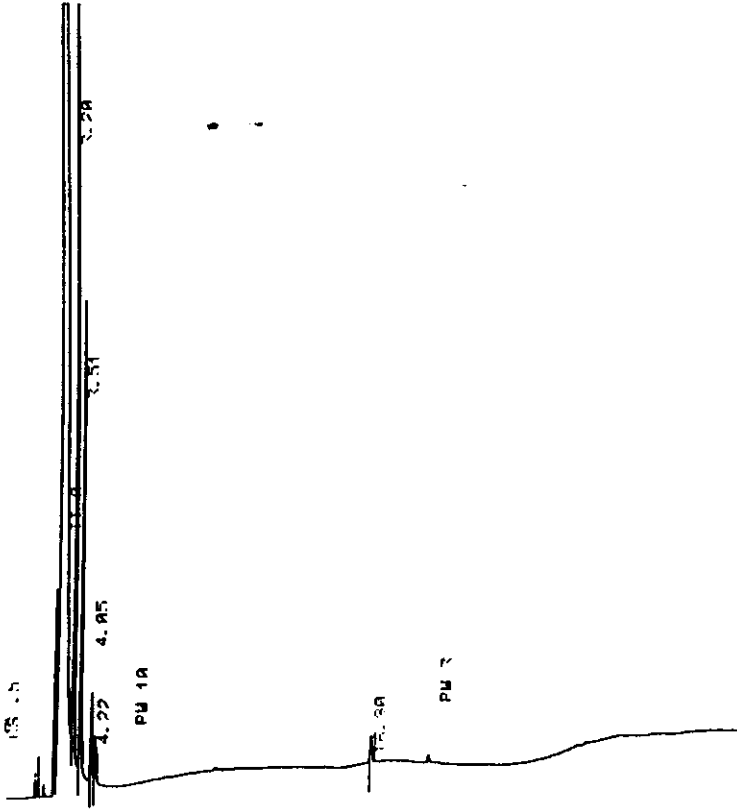
Le rendement moyen de récupération (63 %) est très proche de celui trouvé en milieu synthétique (60 %). Ces résultats (*tabl. 5*) démontrent que la matrice naturelle n'interfère pas sur l'efficacité de la méthode. Par conséquent, ce protocole est applicable aux eaux naturelles.



**Figure 6** Chromatogramme obtenu par CPG/DIF d'un extrait réalisé à partir de 4 litres d'eau naturelle artificiellement dopée.

*Chromatogram obtained by GC/FID of an extract realized from 4 litres of spiked natural water.*

Par ailleurs, les chromatogrammes obtenus (*fig. 6 et 7*) par chromatographie en phase gazeuse couplée à un détecteur à ionisation de flamme (CPG/DIF) montrent la spécificité de l'extraction L/G aux composés hydrophiles non ionisables puisque les seuls pics interférents observés proviennent de contaminations apportées vraisemblablement par l'acétone.



**Figure 7** Chromatogramme obtenu par CPG/DIF d'un extrait réalisé à partir de 4 litres d'eau naturelle.

*Chromatogram obtained by GC/FID of an extract realized from 4 litres of natural water.*

## CONCLUSION

Les propriétés physico-chimiques des composés hydrophiles non ionisables influencent de façon notable l'efficacité des méthodes d'extraction (L/G et L/S).

L'entraînement dynamique à la vapeur donne des résultats tout à fait satisfaisants (rendement moyen de 77 %). Il est surtout spécifique de la fraction hydrophile non ionisable.

L'extraction sur résine XAD-4 a montré ses limites de rétention pour les composés les plus hydrosolubles (éthanol, 2-2 dichloroéthanol). Cependant, son association à une extraction L/G permet d'accroître le facteur de concentration et surtout d'obtenir un extrait non aqueux compatible avec la chromatographie en phase gazeuse.

L'association de ces deux techniques conduit à un rendement moyen de 60 % pour l'ensemble des 18 molécules étudiées dont les concentrations sont comprises entre 17 µg/l et 115 µg/l. Seuls les composés chlorés ne sont pas efficacement extraits.

Finalement, à partir de 4 litres d'eau, le facteur de concentration est de 1000 et les composés hydrophiles non ionisables peuvent alors être détectés par CPG/DIF à des concentrations inférieures à 500 ng/l dans l'eau.

## REMERCIEMENTS

Les auteurs remercient Monsieur KOVACSIK, responsable de la cellule « Qualité des Eaux » à la Compagnie du Bas Rhône Languedoc, pour sa contribution scientifique et technique ainsi que la Compagnie du Bas Rhône Languedoc pour son aide financière.

## RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- BERENDSEN G.E., SCHOENMAKERS P.J., De GALAN L., 1980. On the determination of the hold-up time in reversed phase liquid chromatography. *J. Liq. Chromatogr.*, 3, 1669-1186.
- BLOK V.C., SLATER G.P., GIBLIN E.M., 1983. Comparaison of sorption and extraction methods for recovery of trace organics from water. *Water Sci. Technol.*, 15, 149-159.
- DIX K.D., FRITZ J.S., 1987. Simple steam distillation for sample preparation prior to gas chromatographic determination of organic compounds. *J. Chromatogr.*, 408, 201-210.
- DIX K.D., FRITZ J.S., 1990. Steam distillation with resin extraction for isolation and concentration of organic compounds from aqueous samples. *Anal. Chim. Acta*, 236, 43-49.
- GIUSTI D.M., CONWAY R.A., LAWSON C.T., 1974. Activated carbon adsorption of petrochemicals. *J. Water Poll. Contr. Fed.*, 46, 947-965.
- HENNION M.C., ROSSET R., 1988. Void volume determination and experimental probes in reversed phase chromatography. *Chromatographia*, 25, 43-50.
- JUNK G.A., RICHARD J.J., GRIESER M.D., WITIAK D., WITIAK J.L., ARGUELLO M.D., VICK R., SVEC H.J., FRITZ J.S., CALDER G.V., 1974. Use of macroreticular resins in the analysis of water for trace organic contaminants. *J. Chromatogr.*, 99, 745-762.
- JUNK G.A., RICHARD J.J., 1981. Anionic and neutral organic components in water by anion exchange. Advances in the identification and analysis of organic pollutants in water. *Ann Arbor Science Publishers*, chapter 19, 295-315.

- KEITH L.H., 1979. Analysis of organic water pollutants. *Env. Sci. Technol.*, 13, 1469-1471.
- KUO P.P.K., CHIAN E.S.K., DE WALLE F.B., 1977. Determination of trace low-molecular weight volatile polar organics in water by gas chromatography using distillation method. *Water Res.*, 11, 1005-1011.
- KUO P.P.K., CHIAN E.S.K., De WALLE F.B., KIM J.H., 1977. Gas stripping, sorption and thermal desorption procedures for preconcentrating volatile polar water-soluble organics from water samples for analysis by gas chromatography. *Anal. Chem.*, 49, 11023-1029.
- LE CLOIREC P., LELACHEUR R.M., JOHNSON J.D., CHRISTMAN R.F., 1990. Resin concentration of by-products from chlorination of aquatic humic substances. *Water Res.*, 24, 1151-1155.
- POOLE C.F., SCHUETTE S.A., 1983. Isolation and concentration for capillary column gas chromatographic analysis. *HRC & CC*, 526-549.
- RAMSTAD T., NESTRICK T.J., 1981. Determination of polar volatiles in water by volatile organics analysis. *Water Res.*, 15, 375-381.
- ROSSET R., CAUDE M., JARDY A., 1982. *Manuel pratique de chromatographie en phase liquide*. Ed. Masson, 2<sup>e</sup> édition.
- SCHOENMAKERS P.J., BILLIET H.A.H., De GALAN L., 1981. Use of gradient elution rapid selection of isocratic conditions in reversed-phase HPLC. *J. Chromatogr.*, 195, 13-30.
- YRIEIX C., 1994. Méthodologie de fractionnement et d'analyse des micropolluants organiques de l'eau. Application aux eaux destinées à la consommation humaine. Thèse de Doctorat, Spécialité Chimie de l'Environnement et Santé, Université de Provence.
- WERKHOVEN-GOEWIE C.E., BRINKMAN U.A.T., FREI R.W., 1981. Trace enrichment of polar compounds on chemically bonded and carbonaceous sorbents and application to chlorophenols. *Anal. Chem.*, 53, 2072-2080.