

Chapitre IV

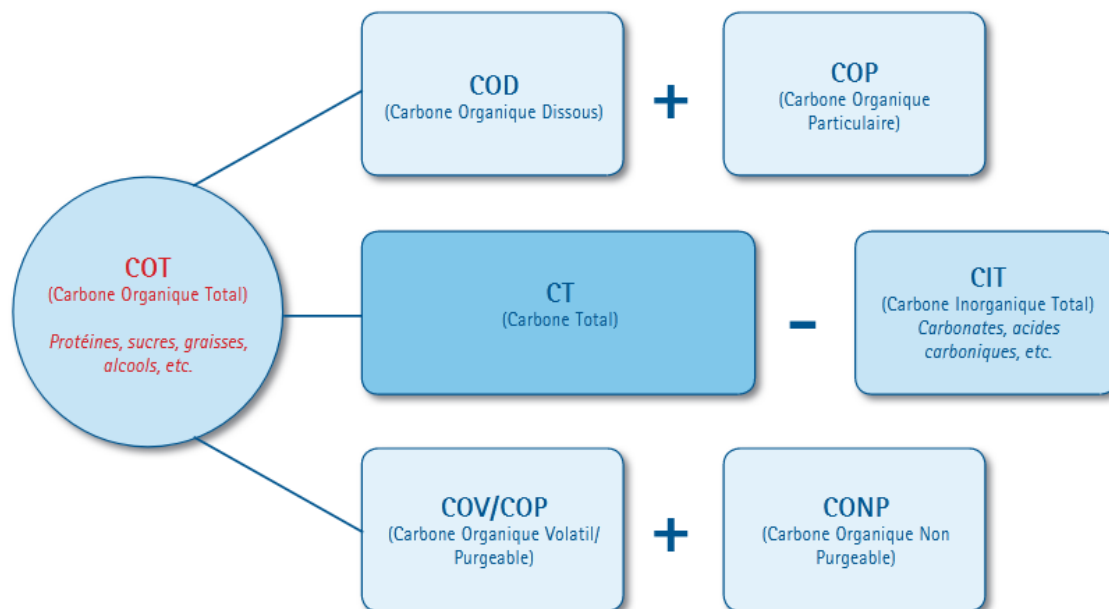
Dosage du Carbone organique total / COT

1. Introduction

Au cours des dernières années, le paramètre COT a gagné en importance dans le cadre de l'analyse des eaux usées. En relation avec le paramètre DCO, notamment, il renseigne sur le type et l'origine des contaminations organiques des eaux usées. Les composés de carbone organique présentent des variations importantes. La mesure du carbone organique total (COT) est un test non spécifique, qui ne permet pas de déterminer quels composés particuliers sont présents (la plupart des échantillons sont des mélanges complexes qui contiennent des milliers de composés de carbone organique différents). En revanche, la mesure du COT permet à l'utilisateur de connaître la quantité totale de carbone organique présente dans ces composés.

2. Définition

La COT : C'est la Quantité de carbone organique contenu dans un échantillon. On parlera de carbone organique total (COT) ou de carbone organique dissous (COD) selon que l'eau aura été filtrée ou non.



Pour les besoins de la présente Norme internationale, les termes et définitions suivants s'appliquent.

1 Carbone total CT : quantité de carbone contenue dans l'eau sous forme de carbone organique, inorganique et élémentaire

2 carbone inorganique total CIT : somme du carbone présent dans l'eau sous forme de carbone élémentaire, de dioxyde de carbone total, de monoxyde de carbone, de cyanures, de cyanates et de thiocyanates

Note 1 à l'article: La plupart des instruments de mesure du COT ne détectent comme CIT que le CO₂ provenant des hydrogénocarbonates et des carbonates.

3 carbone organique total COT : somme du carbone organique contenu dans les matières dissoutes et en suspension dans l'eau, y compris les cyanates, le carbone élémentaire et les thiocyanates

4 carbone organique dissous COD : somme du carbone organique contenu dans l'eau, provenant des composés qui sont filtrés à travers une membrane filtrante d'une porosité de 0,45 µm, y compris les cyanates et thiocyanates

5 carbone organique purgeable COP

carbone organique présent dans l'eau et pouvant être purgé dans les conditions de la présente méthode

6 carbone organique non volatil purgeable NCOP : carbone organique présent dans l'eau et ne pouvant pas être purgé dans les conditions de la présente méthode

Le terme Carbone Organique Total (COT) est utilisé pour décrire la teneur en [contaminants organiques à base de carbone présents dans les systèmes de purification](#) d'eau. Une contamination organique peut avoir plusieurs origines. En effet, les matières organiques sont des composés tels que le sucre, le saccharose, l'alcool, le pétrole, le ciment PVC, les dérivés à base de plastique, etc.

- Des matières organiques peuvent être décelées dans l'eau d'alimentation.
- Leur présence peut être due à la lixiviation ou à la réduction de différents composés au sein du système de purification et de distribution d'eau.
- Elles peuvent résulter de la formation de biofilms (communauté multicellulaire de bactéries) dans le système de purification d'eau.

3. utilités

COT est un critère de pollution organique mesurant tous les composés organiques fixés ou volatils présents dans les eaux résiduaires: cellulose, huiles, sucres, suie, etc.

Les raisons qui poussent les utilisateurs à mesurer le COT varient selon les secteurs, mais se classent généralement en deux catégories: le contrôle des process et la conformité à la réglementation. Les applications de mesure du COT les plus courantes incluent:

- **Eau potable municipale:** le carbone organique réagit avec les produits chimiques de désinfection tels que le chlore et forme des sous-produits de désinfection qui peuvent être cancérigènes. La réduction du carbone organique avant la désinfection peut diminuer de façon significative l'exposition du public aux sous-produits de désinfection dangereux.
- **Eaux usées municipales:** la surveillance du carbone organique dans l'influent permet de faciliter le contrôle des process et d'optimiser l'efficacité de la station, tandis que le contrôle de l'effluent est souvent obligatoire pour le rejet dans les eaux de surface.
- **Eaux usées industrielles:** les industriels qui rejettent des déchets liquides dans les eaux de surface sont tenus de surveiller le COT.
- **Centrales électriques:** la limitation des sources potentielles de composés corrosifs permet d'éviter de coûteux dommages causés aux équipements onéreux.
- **Fabricants de produits pharmaceutiques:** l'eau est l'ingrédient le plus fréquemment utilisé pour fabriquer des médicaments. La réglementation limite la concentration en carbone organique afin d'éviter la prolifération de bactéries potentiellement dangereuses.
- **Fabricants de produits électroniques:** une eau ultra-pure est utilisée pour la fabrication de microprocesseurs et de puces informatiques. La taille des processeurs et des circuits ne cesse de rétrécir, c'est pourquoi l'eau doit conserver un niveau de propreté exceptionnel afin d'éviter tout dommage microscopique sur ces circuits miniatures.

4. Intérêt de la détermination du carbone organique total

La concentration en carbone organique total peut être mesurée dans les eaux à potabiliser (avant ou après traitement), dans les rejets ou dans les milieux aquatiques naturels. Dans tous les cas le but est de connaître la quantité de [matière organique](#) contenue dans l'eau. Cette quantité est importante pour deux raisons différentes :

- la matière organique biodégradable va consommer une partie de l'[oxygène dissous](#) présent dans l'eau ; un apport excessif de matière organique carbonée peut donc affecter le fonctionnement des écosystèmes aquatiques ;
- une partie des matières carbonées peut également présenter des risques [toxiques](#) ou [écotoxiques](#), soit parce qu'il s'agit de molécules de synthèse elles mêmes toxiques ([pesticides](#) par exemple) soit parce qu'elles peuvent jouer un rôle de [ligand](#) et augmenter la [biodisponibilité](#) de certains polluants ([métaux lourds](#) en particulier).

5. Liens entre mesure du COT et mesure de la DCO ou de la DBO

Le temps nécessaire pour une détermination du COT est considérablement moindre que celui nécessaire pour la mesure de la [demande chimique en oxygène](#) (DCO) et de la [demande biochimique en oxygène](#) (DBO). Par conséquent il peut être intéressant de déterminer des rapports types DBO / COT et DCO / COT pour des échantillons d'un type d'eau donnée, de façon à obtenir des évaluations rapides des valeurs de DBO et de DCO. Le rapport théorique fondé sur les poids moléculaires des composants de la réaction $O_2 + C = CO_2$ est $O_2/C=2,7$.

Dans le ruissellement urbain, les rapports DBO/COT inférieurs à la valeur théorique sont normaux du fait de la présence de matières organiques qui ne subissent pas aisément la dégradation biochimique. Toujours dans le ruissellement urbain, les rapports DCO/COT peuvent être élevés du fait de la présence de substances inorganiques réductrices qui affectent la mesure de la DCO.

6. Méthodes de détermination

Différentes méthodes existent pour mesurer le COT. Cependant chaque méthode présente deux objectifs communs:

- 1) oxyder le carbone organique pour le transformer en dioxyde de carbone,
- 2) mesurer le dioxyde de carbone généré.

Les méthodes fréquentes d'oxydation incluent l'utilisation d'agents chimiques (tels que les persulfates), la combustion (généralement à l'aide d'un catalyseur), l'exposition à une radiation ionisante (par exemple la lumière ultraviolette), l'exposition à la chaleur ou une combinaison de ces méthodes. Les options sont moins nombreuses pour la détection du dioxyde de carbone. La conductivité et les infrarouges non dispersifs sont deux méthodes fréquentes (NDIR). Les méthodes de détection basées sur la conductivité fonctionnent en détectant une augmentation de la concentration en ions qui est attribuée à une présence augmentée d'ions de bicarbonate et de carbonate créés par l'oxydation de composés organiques. Les détecteurs infrarouges non dispersifs mesurent le dioxyde de carbone en déterminant la quantité de lumière infrarouge absorbée à une distance connue.

L'oxydation totale d'un échantillon d'eau a comme conséquence la transformation de tout le carbone organique contenu dans l'échantillon en dioxyde de carbone. La mesure de la quantité de dioxyde de carbone produite (ou celle de la quantité d'oxygène consommée) permet donc d'obtenir la valeur du COT, exprimée en mg/L. Cette oxydation peut se faire de différentes façons :

- oxydation chimique dite "humide" car elle se fait directement dans l'échantillon d'eau ;
- oxydation thermique en phase gazeuse ;
- photo-oxydation en phase gazeuse.

6.1 Oxydation chimique

Plusieurs oxydants peuvent être utilisés ; en général on utilise le persulfate de sodium ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$) ou plus souvent le permanganate de potassium (KMnO_4). L'efficacité d'oxydation est généralement accélérée par une augmentation de la température (oxydation chimique à chaud).

6.2 Oxydation en phase gazeuse

Dans le procédé d'oxydation en phase gazeuse, une goutte d'échantillon vaporisé est mélangée à l'oxygène et passée au-dessus d'un catalyseur approprié, par exemple de l'oxyde de cobalt, à 950°C. Le CO_2 résultant est mesuré directement avec un analyseur infrarouge non dispersif ou avec un détecteur d'ionisation à flamme après réduction en méthane. Les problèmes principaux liés à cette méthode sont la complexité de l'instrumentation et une limite de détection de 0,5 mg C/L due aux restrictions sur la taille de l'échantillon. Il y a également une possibilité de contamination du catalyseur par certains matériaux inorganiques qui peuvent être présents dans l'échantillon d'eau. Pour empêcher de possibles interférences avec des carbonates inorganiques, ceux-ci doivent être enlevés de l'échantillon acidifié au début de l'opération et ceci peut entraîner la perte de certains [composés organiques volatils](#). urbain, les rapports DCO/COT peuvent être élevés du fait de la présence de substances inorganiques réductrices qui affectent la mesure de la DCO.

6.3 Photo-oxydation

Cette méthode consiste à déterminer le COT en utilisant la photo-oxydation par des ultraviolets suivie de l'évaluation du dioxyde de carbone produit par des mesures de résistivité. Cette méthode présente des avantages de simplicité opérationnelle et de taille d'échantillon. Elle permet de réduire la température de chauffage pour enlever les carbones inorganiques, et de diminuer ainsi les risques de perte de composés organiques volatils. Cependant, on a observé des interférences avec des ions nitrate, chlorure et magnésium. Des difficultés ont également été évoquées pour des échantillons fortement troubles. Les instruments employant cette technique ont des limites de détection qui peuvent être abaissées à 0.05mg C/L avec une répétabilité de $\pm 5\%$ au-dessus de 1 mg C/L et $\pm 10\%$ au-dessous de 1mg C/L.

7. Méthodes de calcul du COT

Le carbone inorganique est uniquement lié à l'oxygène, comme dans le dioxyde de carbone, le bicarbonate ou le carbonate (par exemple: le calcaire est formé de carbonate de calcium, qui est une forme de carbone inorganique). Le carbone organique peut être lié à de nombreux autres éléments tels que l'hydrogène, l'azote ou d'autres atomes de carbone. Les autres formes de carbone incluent le carbone purgeable et le carbone non purgeable. Les composés organiques volatils ont un faible point d'ébullition et peuvent être purgés à partir d'une solution en injectant du gaz dans un échantillon.

Les abréviations suivantes sont couramment utilisées pour décrire les différentes formes de carbone lors de la mesure du COT:

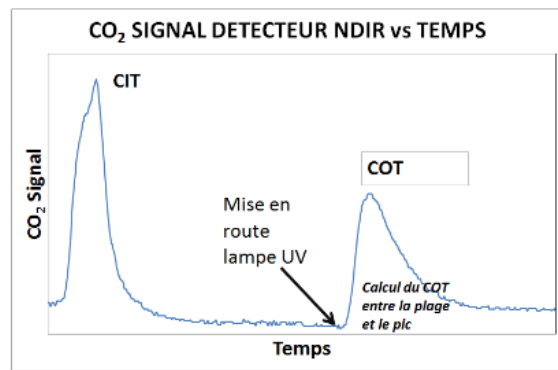
CT : carbone total

COT : carbone organique total

CIT : carbone inorganique total

COP : carbone organique purgeable (également appelé COV pour carbone organique volatil)

CONP : carbone organique non purgeable



Le calcul du COT s'effectue en soustrayant le CIT du CT. Cette méthode est décrite par l'équation

$$CT - CIT = COT$$

Cette méthode fonctionne bien lorsqu'il existe une grande différence entre le CT et le CIT. Cependant, lorsque les valeurs du CIT sont élevées, la méthode de la soustraction peut produire des résultats très irréguliers car la marge d'erreur pour les mesures du CT et du CIT se cumulent. Dans de nombreuses applications de mesure du COT, il est raisonnable de considérer que la contribution du COP à la valeur globale du COT est négligeable, et donc d'utiliser l'approximation suivante

$$CONP \approx COT$$

Cette approximation est valable dans le cas de l'eau potable, où la plus grande source de carbone organique est constituée des acides humiques, qui sont des composés à masse moléculaire élevée. Pour les applications ultra-pures telles que celles des secteurs pharmaceutique, de l'énergie et de la fabrication de semi-conducteurs, il est également raisonnable de considérer les concentrations de COP de l'échantillon comme étant négligeables. Les méthodes CONP utilisent généralement la technologie de mesure NDIR, qui génère un signal enregistré de façon chronologique. Lorsque le signal fait l'objet d'un graphique, deux pics peuvent être observés. Le premier pic est causé par le carbone inorganique (CO₂ dissous déjà présent dans l'échantillon). Le second pic est causé par le carbone organique, que l'oxydation transforme en CO₂.