

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR

ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE



MEMOIRE

Présenté à la Faculté des sciences

Département de Chimie

MASTER EN CHIMIE

Option : Chimie Physique & Analytique

Réalisé par :

Mr OUNNAS Sahraoui

Sur le Thème :

**Détermination des Ions Nitrates & Nitrites
par Chromatographie ionique
dans
les Eaux de boisson
de la Wilaya de TLEMCEM.**

Président de juré : Mr B.Dahmani

Professeur à l'Université de Tlemcen

Examinatrice : M^{me} L.Bejaoui

Professeur à l'Université de Tlemcen

Encadreur: Mr Y. HAREK

Professeur à l'Université de Tlemcen

Année Universitaire : 2016/2017

REMERCIEMENT

Avant tout, le remerciement à Allah de m'avoir donné la volonté et la patience qui m'ont permis de continuer le parcours scolaire au Master.

Haute considération à l'honorable Professeur Monsieur Y.HAREK de m'avoir encadré durant mon projet de fin d'études et pour ses nombreux conseils qu'il m'a prodigué.

Mon témoignage de reconnaissance à Mr B.Dahmani Maître de Conférences à l'Université de Tlemcen, qui m'a fait l'honneur de présider le jury et d'examiner ce mémoire.

Mes vifs remerciements de gratitude à M^{me} L.Bejaoui, Professeur à l'Université de Tlemcen, qui m'a fait l'honneur de juger ce travail en tant qu'examinatrice.

Enfin, j'adresse mes plus sincères remerciements à ma famille : Mes parents, mes sœurs et tous mes proches et amis, qui m'ont soutenu et encouragé tout au long de la réalisation de ce mémoire.

DEDICACE

A mes honorables parents et sœurs, ainsi
qu'à l'esprit de mon

Cher grand père maternel que dieu l'accueille
en son vaste paradis.

Liste des tableaux

Tableau I.1: Les Techniques chromatographiques et propriétés de l'analyte

Tableau I.2: Histoire de l'échange ionique et de la chromatographie ionique

Tableau II.1: Paramètres de la colonne échangeuse d'anions

Tableau II.2 : Les solutions étalon pour la détermination des anions

Tableau II.3 : Normes de l'Organisation Mondiale de la Santé (O.M.S) sur l'eau potable

Tableau II.4 : Normes algériennes sur l'eau potable

Tableau III.1 : Rapport d'analyse d'eau de la source Ain Lahdjar

Tableau III.2 : Les solutions d'analyse des eaux de sources

Tableau III.3 : Les solutions d'analyse des eaux de puits

Liste des figures

Figure I.1: Schéma de fonctionnement d'un appareil CI (Dionex DX 100)

Figure I.2 : Phases stationnaires utilisées couramment en chromatographie ionique

Figure II.1 : Chromatographie ionique model (881 Compact IC pro)utilise

Figure II.2 : Colonne échangeuse d'anions de type : Metrosep A Supp 4 - 250/4.0 (6.1006.430)

Figure II.3 : Appareil de production d'eau ultra pure

Figure II. 4 : Unité de microfiltration

Figure II.5 : Balance analytique

Figure II.6 : Courbe d'étalonnage des ions chlorures

Figure II.7 : Courbe d'étalonnage des ions nitrates

Figure II.8 : Courbe d'étalonnage des ions sulfates

Figure II. 9 : Points de prélèvements (région de Tlemcen)

Figure II.10 : Points de prélèvements (région de Nédroma et Ghazaouet)

Figure III.1: Influence du débit sur le temps de rétention des ions F^- , Cl^- , NO_3^- , PO_4^{3-} et SO_4^{2-} de l'étalon 4.

Figure III.2 Effet de la température sur la séparation des ions F^- , Cl^- , NO_3^- , PO_4^{3-} et SO_4^{2-} de l'étalon 4.

Figure III.3 : Effet de la force ionique sur le temps de rétention des ions F^- , Cl^- , NO_3^- , PO_4^{3-} et SO_4^{2-} de l'étalon 4.

Figure III.4 : Chromatogramme de l'analyse de l'eau de la source Ain Lahdjar

TABLE DES MATIERES

Introduction générale

CHAPITRE I : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

I- I CHROMATOGRAPHIE

I-1 Historique.....	3
I-2 Définition.....	3
I-3 Principe.....	3
I-4 CHROMATOGRAPHIE IONIQUE :	
I.4.1 Histoire et signification de la chromatographie.....	4
I.4.2 Principe de La Chromatographie Ionique « C I ».....	5
I.4.3 Domaine d'application et appareillage :	
a) Domaine d'application.....	7
b) Appareillage (fonctionnement de l'appareil).....	7
I.4.4 Les méthodes électrochimiques de détection :	
• Détection conductimétrique	8
• Détection ampérométrique.....	8
• Détection potentiométrique.....	9
I.4.5 Les phases stationnaires en chromatographie ionique.....	9
I.4.6 Éluants en chromatographie ionique.....	10

_____ CHAPITRE II : Matériels Et Méthodes _____

II.1 Appareillage.....	11
II.2 Préparation des solutions	
II. 2. 1 : Préparation des étalons.....	14
II. 2. 2 : Préparation de l'éluant.....	15
II.3 Echantillonnages (Points de prélèvements, Préparation des échantillons)	16
II.4 Les Normes de potabilités de l'eau.....	19

_____ CHAPITRE III : Résultats Et Discussions _____

III.1 Paramètres Influençant sur la rétention :

➤ Effet de débit.....	23
➤ Effet de la Température	
➤ Effet de la force ionique (Changement de la concentration de l'éluant).....	23

III.2 Les résultats d'analyse des eaux (Anions) :

❖ Résultats des Sources... ..	26
❖ Résultats des puits... ..	27

Conclusion générale.....	29
---------------------------------	-----------

DEDICACE

A mes honorables parents et sœurs, ainsi
qu'à l'esprit de mon

Cher grand père maternel que dieu l'accueille
en son vaste paradis.

.

TABLE DES MATIERES :

Introduction générale

_____ CHAPITRE I : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE _____

I- I CHROMATOGRAPHIE

I-1 Historique.....	3
I-2 Définition.....	3
I-3 Principe.....	3
I-4 CHROMATOGRAPHIE IONIQUE :	
I.4.1 Histoire et signification de la chromatographie.....	4
I.4.2 Principe de La Chromatographie Ionique « C I ».....	5
I.4.3 Domaine d'application et appareillage :	
a) Domaine d'application.....	7
b) Appareillage (fonctionnement de l'appareil).....	7
I.4.4 Les méthodes électrochimiques de détection :	
• Détection conductimétrique	8
• Détection ampérométrique.....	8
• Détection potentiométrique.....	9
I.4.5 Les phases stationnaires en chromatographie ionique.....	9
I.4.6 Éluants en chromatographie ionique.....	10

_____ CHAPITRE II : Matériels Et Méthodes _____

II.1 Appareillage.....	11
II.2 Préparation des solutions	
II. 2. 1 : Préparation des étalons.....	14
II. 2. 2 : Préparation de l'éluant.....	15
II.3 Echantillonnages (Points de prélèvements, Préparation des échantillons)	16
II.4 Les Normes de potabilités de l'eau.....	19

_____ CHAPITRE III : Résultats Et Discussions _____

III.1 Paramètres Influençant sur la rétention :

➤ Effet de débit.....	23
➤ Effet de la Température	
➤ Effet de la force ionique (Changement de la concentration de l'éluant).....	23

III.2 Les résultats d'analyse des eaux (Anions) :

❖ Résultats des Sources... ..	26
❖ Résultats des puits... ..	27

Conclusion générale.....	29
---------------------------------	-----------

Liste des tableaux :

Tableau I.1: Les Techniques chromatographiques et propriétés de l'analyte

Tableau I.2: Histoire de l'échange ionique et de la chromatographie ionique

Tableau II.1: Paramètres de la colonne échangeuse d'anions

Tableau II.2 : Les solutions étalon pour la détermination des anions

Tableau II.3 : Normes de l'Organisation Mondiale de la Santé (O.M.S) sur l'eau potable

Tableau II.4 : Normes algériennes sur l'eau potable

Tableau III.1 : Rapport d'analyse d'eau de la source Ain Lahdjar

Tableau III.2 : Les solutions d'analyse des eaux de sources

Tableau III.3 : Les solutions d'analyse des eaux de puits

Liste des figures

Figure I.1: Schéma de fonctionnement d'un appareil CI (Dionex DX 100)

Figure I.2 : Phases stationnaires utilisées couramment en chromatographie ionique

Figure II.1 : Chromatographie ionique model (881 Compact IC pro)utilise

Figure II.2 : Colonne échangeuse d'anions de type : Metrosep A Supp 4 - 250/4.0 (6.1006.430)

Figure II.3 : Appareil de production d'eau ultra pure

Figure II. 4 : Unité de microfiltration

Figure II.5 : Balance analytique

Figure II.6 : Courbe d'étalonnage des ions chlorures

Figure II.7 : Courbe d'étalonnage des ions nitrates

Figure II.8 : Courbe d'étalonnage des ions sulfates

Figure II. 9 : Points de prélèvements (région de Tlemcen)

Figure II.10 : Points de prélèvements (région de Nédroma et Ghazaouet)

Figure III.1: Influence du débit sur le temps de rétention des ions F^- , Cl^- , NO_3^- , PO_4^{3-} et SO_4^{2-} de l'étalon 4.

Figure III.2 Effet de la température sur la séparation des ions F^- , Cl^- , NO_3^- , PO_4^{3-} et SO_4^{2-} de l'étalon 4.

Figure III.3 : Effet de la force ionique sur le temps de rétention des ions F^- , Cl^- , NO_3^- , PO_4^{3-} et SO_4^{2-} de l'étalon 4.

Figure III.4 : Chromatogramme de l'analyse de l'eau de la source Ain Lahdjar

INTRODUCTION

L'eau est une ressource qui englobe tout ce qui nous entoure, elle est indispensable à notre corps humain et la base de notre alimentation, c'est un besoin vitale, c'est pourquoi on y accorde tant d'importance. L'eau, c'est la vie, mais aussi la mort dans de nombreux cas, si celle-ci est inapte à la consommation [1].

La pollution de l'eau est une dégradation chimique, physique, biologique et bactériologique de ses qualités naturelles, provoquée par l'être humain et ses activités. Elle perturbe les conditions de vie de la flore et de la faune aquatiques; elle compromet les utilisations de l'eau et l'équilibre du milieu naturel.

Le rejet d'eau salie par nos activités domestiques (lavages et nettoyages divers ...) mais également par les diverses activités industrielles et agricoles sont les causes de la pollution de l'eau[2].

L'analyse des anions est exigée dans les règlements suivants : Règlement sur l'assainissement de l'atmosphère, Règlement sur les stations d'assainissement en milieu industriel, Règlement sur le captage des eaux souterraines, Règlement sur les déchets solides, Règlement sur l'enfouissement des sols contaminés, Règlement sur les fabriques de pâtes et papiers, Règlement sur les matières dangereuses, Règlement sur la protection et la réhabilitation des terrains et Règlement sur la qualité de l'eau potable[3].

La qualité de l'eau souterraine est associée à la nature du sol dans lequel elle circule. Même dans des conditions naturelles, l'eau souterraine n'est pas toujours de bonne qualité. Certains milieux géologiques libèrent en grande concentration des sels minéraux et l'eau qu'on y trouve peut alors être impropre à la consommation.

Le but de ce travail est d'étudier la qualité des eaux de quelques sources et puits de la région de Tlemcen.

Il existe plusieurs méthodes pour mesurer la qualité de l'eau; la chromatographie ionique est une méthode de choix pour la détermination de la concentration des ions nitrates et nitrites qui sont considérés comme des indicateurs de pollution de l'eau.

Introduction

La chromatographie ionique permet de doser simultanément plusieurs anions, nous avons choisi la chromatographie ionique pour sa rapidité, sa possibilité d'automatisation [4].

I - CHROMATOGRAPHIE

I.1-HISTORIQUE :

Quelques dates et noms importantes :

- En 1903, c'est la mise en évidence par le botaniste russe, Mikhaïl TSWETT.
- 1931, KUHN et LEDERER ont développé la chromatographie sur colonne (chromatographie liquide solide CLS)
- En 1938, c'est IZMAILOV et SCRAIBER qui ont conçu la chromatographie sur couche mince (CCM ou TLC). Par ailleurs, TAYLOR et UREY ont développé la chromatographie par échange d'ions.
- En 1941, MARTIN et SYNGE (Nobel en 1952) ont établi le concept de chromatographie gaz-liquide, chromatographie de partage liquide-liquide.
- En 1952 : développement pratique de la chromatographie gaz-liquide
- En 1955 : 1^{er} chromatographe gaz-liquide sur le marché : chromatographie en phase gazeuse : CPG ou GC)
- En 1965, HALASZ et HORVATH : chromatographie liquide à haute performance (HPLC) [5].

I.2-DEFINITION:

La Chromatographie est une méthode d'analyse physico-chimique qui permet de séparer les divers constituants chimiques d'un mélange (homogène liquide ou gazeux) [6].

I.3-PRINCIPE:

Le principe est basé sur l'équilibre de concentrations des composés présents entre deux phases en contact : la phase stationnaire et la phase mobile (liquide ou gaz) qui se déplace. La séparation est fondée sur l'entraînement différentiel des constituants du mélange. Ces derniers parcourent la phase stationnaire avec des temps proportionnels à leurs propriétés : taille, structure ..., ou à leur affinité avec la phase stationnaire selon la polarité [6]. Les différents principes de chromatographie résultent du fait que l'on a privilégié un des facteurs ci-dessous (tableau 1), afin qu'on puisse séparer les composés constituant d'un mélange [7].

Tableau I.1: Les Techniques chromatographiques et propriétés de l'analyte

Facteur	Technique chromatographique
Solubilité dans un solvant liquide	De partage
Taille et forme	D'exclusion
Polarité	D'adsorption
Charge électrique	Par échange d'ion
Groupement d'atomes formant des sites	D'affinité

I. 4. CHROMATOGRAPHIE IONIQUE

I.4.1-Histoire et signification de la chromatographie ionique:

La Chromatographie ionique (CI) a commencée au milieu du 19^{ème} siècle. Entre 1935 et 1950, les connaissances relatives à l'échange ionique et ses applications ont été amplement renouvelées, grâce au «Projet Manhattan». Les années 50 et 60 ont surtout permis de développer des modèles théoriques permettant l'interprétation de l'échange ionique ainsi que la compréhension de la CI, principalement reposée sur cet échange ionique. A la fin des années 60, les détecteurs continus ont permis le passage de la chromatographie à basse pression à la chromatographie à haute pression, ou à haute performance (HPLC) [8].

Tableau I.2: Histoire de l'échange ionique et de la chromatographie ionique

Vers 1850	Sols en tant qu'échangeur d'ions pour Mg^{2+} , Ca^{2+} et NH_4^+	Thomson et Way	CL
1935	Polymères condensés sulfonés et aminés	Adams, Holmes (phénol/formaldéhyde)	
1942	Résine sulfonée PS/DVB en tant qu'échangeur de cations (projet Manhattan)	d'Alelio	
1947	Résine aminée PS/DVB en tant qu'échangeur d'anions	McBurney	
1953	Chromatographie par exclusion d'ions	Wheaton, Baumann	
1957	Échangeurs ioniques macroporeux	Corte, Meyer, Kunin entre autres	
1959	Principes de base de compréhension théorique	Helferich	
1967-70	Échangeurs d'ions pelliculaires	Horvath, Kirkland	HPLC
1975	Chromatographie par exclusion d'ions avec détection conductimétrique à l'aide d'un «stripper»	Small, Stevens, Baumann	
1979	Détection conductimétrique sans «stripper»	Gjerde, Fritz, Schmuckler	
1976-80	Chromatographie ionique par paire d'ions	Waters, Bidlingmeier, Horvath entre autres	

I.4. 2-Principe de La Chromatographie Ionique «CI»:

La Chromatographie ionique est une technique analytique à haute performance (HPLC), mais elle a des particularités notables, principalement au niveau de la séparation et des modes de détection et elle est basée sur la capacité d'interaction entre une substance chargée et la phase stationnaire [9,10].

La CI permet de séparer par élution, les différents ions présents dans une solution dépourvue de matière en suspension (Rouessac, 1992). Cette technique est fondée sur les différences d'affinités des ions pour deux phases ; une phase stationnaire contenant une résine échangeuse d'ions et une phase mobile représente la phase liquide. Ces différences d'affinités vont entraîner des différences entre les vitesses de migration des ions permettant de les séparer. Les ions migrent d'autant plus lentement qu'ils ont une forte affinité pour la phase stationnaire. Cette affinité est liée entre autre à la charge et à la taille des ions. On peut donc classer les anions et les cations par ordre d'affinité décroissante pour la phase stationnaire. Pour la phase stationnaire, plus l'affinité est faible et plus l'ion sera rapidement élué. On obtient ainsi le classement par ordre d'élution croissant suivant:

Cations: $\text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{Ca}^{2+}$

Anions: $\text{Cl}^- > \text{NO}_3^- > \text{PO}_4^{3-} > \text{SO}_4^{2-}$

Les résines servant à la séparation des cations et des anions sont différentes, sont chargées négativement pour la séparation des cations et positivement pour celle des anions. A la fin, la séparation est la combinaison de l'effet d'entraînement par la phase mobile et de celui du ralentissement par la phase stationnaire [11].

Une fois les différents ions présents dans la solution sont séparés, ils sont détectés et quantifiés rapidement par un détecteur conductimétrique. L'utilisation de la conductivité comme mesure, permettant de déterminer la concentration des ions, par le principe que la conductivité d'une solution est directement proportionnelle à sa concentration, lorsqu'elle ne contient que des ions de même nature [4,12].

Suivant les échanges physico-chimiques entre les substances de l'échantillon et la phase stationnaire, plusieurs mécanismes soient responsables d'une séparation réussie, il est

possible de réaliser une classification grossière selon les mécanismes de séparation suivants :

- ✓ Échange ionique
- ✓ Formation de paire d'ions
- ✓ Exclusion ionique

Pour que le détecteur ne capte que les ions appartenant à l'échantillon, il faut éliminer les ions constitutifs de l'éluant après la séparation des ions de l'échantillon. Cette étape est réalisée par un supprimeur qui neutralise les ions constitutifs de l'éluant ayant une forte conductivité et brouillant de ce fait le signal [4].

➤ **Technique par suppression chimique:**

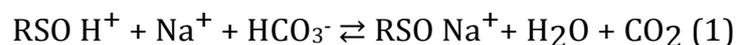
La technique avec suppression était la méthode originale de détection lors de l'introduction de la CI [8]. Elle utilise uniquement la détection conductimétrique.

Dans la technique par suppression, on met entre la colonne de séparation et le détecteur un supprimeur. C'est pour cette raison, cette méthode est encore dénommée : chromatographie ionique avec suppression chimique [13, 14].

Dans le supprimeur, l'éluant et les analytes sont modifiés chimiquement pour améliorer notablement la sensibilité de la détection conductimétrique.

Le rôle du supprimeur est de diminuer la conductivité propre de l'éluant et, si possible, d'élever la sensibilité de la détection des analytes.

Les équations (1) et (2) représentent le principe de cette suppression, pour une application de la chromatographie anionique dont l'éluant est à base de NaHCO_3 et l'analyte est l'ion chlorure. La suppression a lieu avec un échangeur cationique fortement acide de forme H^+ .



La suppression chimique est possible pour quelques éluants seulement. Ces derniers sont des solutions à base de [13] :

- Carbonates alcalins et hydrogénocarbonates
- Borates (par exemple $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$)
- Hydroxydes alcalins
- Acides aminés

I.4.3-Domaine d'application et appareillage :

a) Domaine d'application :

Le domaine d'application de la chromatographie ionique est très vaste, concerne principalement les analyses touchant de nombreuses substances à l'environnement, au sens large. On peut citer, les acides phénoliques, les carbamates, les aromatiques polynucléaires et les herbicides, qui sont dosables en utilisant un réacteur chimique post-colonne et un détecteur UV-visible ou fluorimétrique. Dans le domaine minéral, pratiquement tous les cations alcalins, alcalino-terreux ou métalliques sont dosables, mais la technique n'est pas souvent concurrentiel par rapport aux méthodes classiques d'absorption ou d'émission atomique, particulièrement au point de vue rapidité et prix de revient. Par contre, en ce qui concerne les anions, cette technique est très performante puisqu'elle permet d'obtenir rapidement (± 10 minutes) et simultanément les éléments suivants, F^- , Cl^- , NO_2^- , NO_3^- , PO_4^{3-} et SO_4^{2-} ,.... avec une limite de détection de l'ordre d'un ppm ou mieux.

Elle est donc particulièrement bien adaptée à l'étude des milieux riches en sels minéraux (sols ou eaux) de par sa sensibilité et sa spécificité mais aussi grâce à ses possibilités multi-élémentaires.

Il est à noter que le HCO_3^- et le CO_3^{2-} sont également dosables en présence d'un autre éluant [15].

b) Appareillage (fonctionnement de l'appareil) :

La figure I.1 représente le schéma d'un système Chromatographie ionique avec les principaux éléments. L'injection d'échantillon à analyser se fait en tête de la colonne au niveau d'une vanne d'injection. Le passage de l'échantillon injecté au niveau de la colonne (phase stationnaire) est assuré par l'éluant injecté par une pompe à débit variable. Ainsi la pré-colonne joue le rôle d'un filtre (permet d'allonger la durée de vie de la colonne). La séparation des ions se fait selon leurs affinités à la phase stationnaire contenant une résine échangeuse d'ions. Et pour plus de précision, un supprimeur élimine les ions de l'éluant et la détection se fait une conductimètre. En fin, les résultats seront affichés sous forme d'un chromatogramme [4].

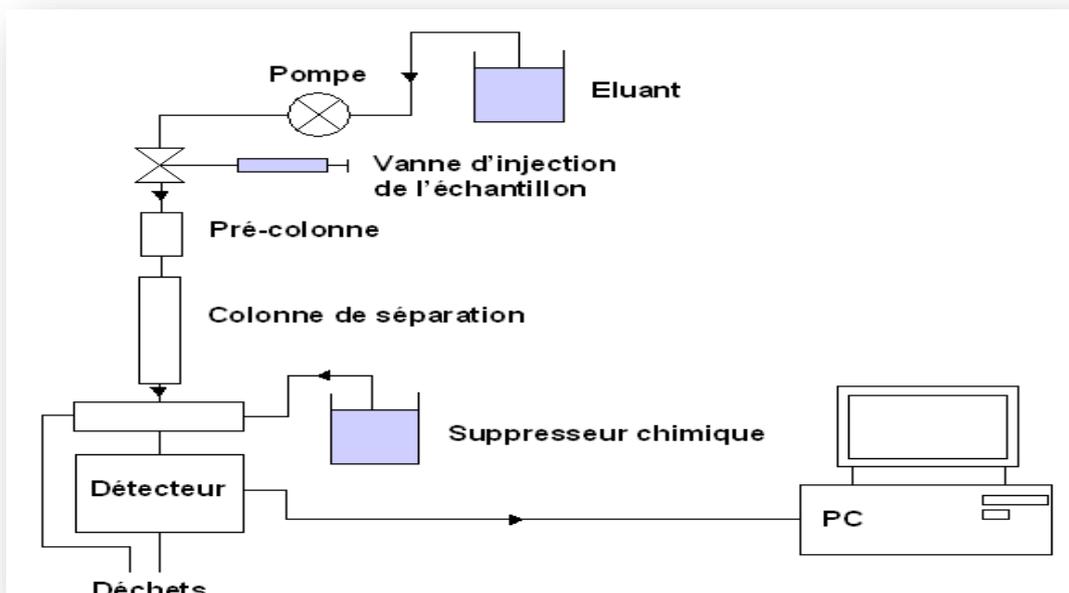


Figure I.1: Schéma de fonctionnement d'un appareil CI (Dionex DX 100) [4]

I.4.4-Méthodes de détection électrochimiques [16, 17]

- *Détection conductimétrique :*

La détection par mesure de conductivité est la méthode de détection la plus utilisée pour tous les ions (organiques, inorganiques) de petite taille. Par conductivité, on comprendra la capacité d'une solution d'électrolytes à transporter le courant électrique. Ceci se passe lors d'un déplacement d'ions dans un champ électrique situé entre deux électrodes. La détection est rendue possible à l'élution des analytes, grâce au changement de la composition ionique dans le champ électrique qui provoque en même temps un changement de conductivité.

- *Détection ampérométrique :*

Les détecteurs voltampérométriques peuvent en principe être utilisés pour tous les composés qui peuvent être facilement réduits ou oxydés ou qui possèdent des groupes fonctionnels oxydables. On applique une certaine tension fixe entre une électrode de travail et une électrode de référence. Un analyte est électrochimiquement actif à la valeur de tension appliquée si son potentiel de demi-vague est tel qu'il subit soit une réduction, soit une oxydation. Si un tel composé se présente, un courant passe et

représente alors le signal de mesure. L'ampérométrie est très sensible, bien que le taux de conversion ne soit que d'environ 10%. Outre des cations tels que Fe^{3+} ou Co^{2+} , ce sont surtout des anions tels que nitrite, nitrate, thiosulfate ainsi que les halogénures et les pseudohalogénures qui sont analysés.

- *Détection potentiométrique :*

La détection potentiométrique permet de travailler avec des électrodes ioniques sensibles, possédant parfois une très haute sélectivité. La miniaturisation croissante des électrodes peut cependant poser quelques problèmes de fiabilité. Ce type de détection est utilisé que dans des applications très précises de la CI [16].

I.4.5-Les phases stationnaires en chromatographie ionique :

En chromatographie ionique, la phase stationnaire est constituée de petites particules sphériques et homogènes avec un diamètre de particule de 2 à 10 μm .

Les matériaux organiques et inorganiques portent en surface des groupes fonctionnels capables de jouer le rôle d'échangeur d'ions, classés comme suit [13]:

- Gels de silice
- Zéolithes
- Résines polymères modifiées organiquement
- Sels inorganiques
- Verres
- Oxydes métalliques (par exemple Al_2O_3)
- Dérivés de cellulose

De plus, on peut utiliser des systèmes très complexes comme les groupes fonctionnels composés d'ions métalliques alcalins reliés à la phase stationnaire.

En pratique, on utilise essentiellement des gels de silice modifiée et des résines polymères organiques. La figure I.2 montre une vue d'ensemble des matériaux de séparation utilisés en CI:

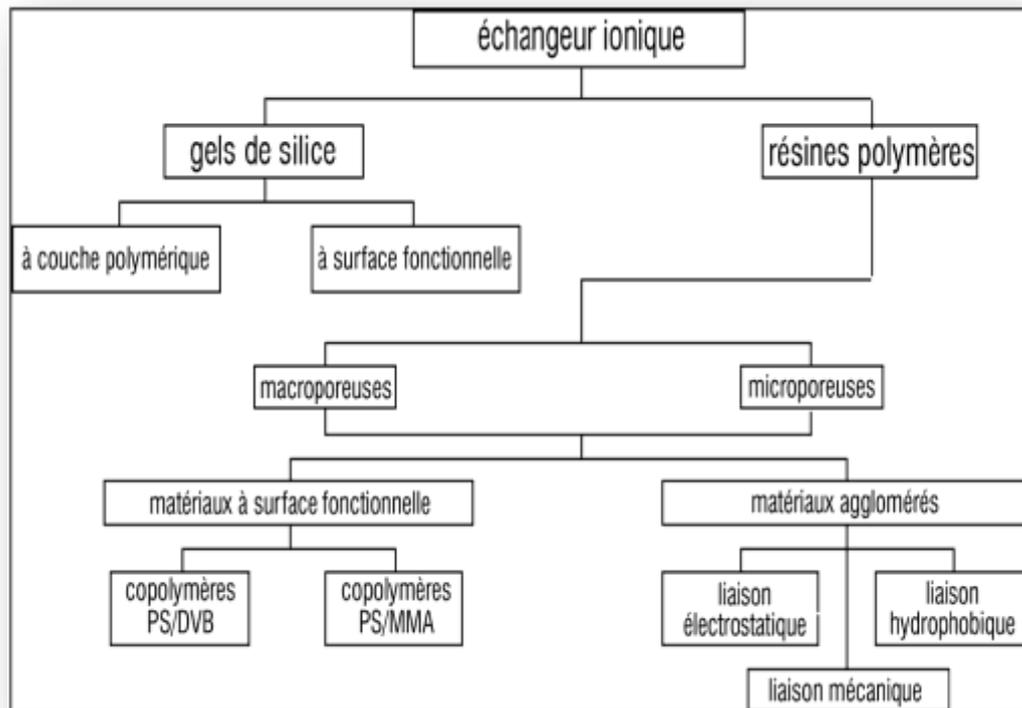


Figure I.2 : Phases stationnaires utilisées couramment en chromatographie ionique[13]

I.4.6-Éluants en chromatographie ionique :

En chromatographie ionique, la phase mobile représente le paramètre le plus adaptable pour influencer une séparation. Sauf que la colonne de séparation ou le système de détection sont la plupart du temps prédéfinis.

Le choix d'un système d'éluant approprié peut être réalisé à l'aide de différents critères. En particulier, en chromatographie d'anions, il faut, entre autres, prendre en considération les paramètres suivants [13]:

- Compatibilité avec la méthode de détection
- Nature chimique et concentration de l'ion éluant
- Valeur pH
- Capacité tampon
- Teneur en solvant organique

Cette étude a été réalisée au Laboratoire de recherche de Chimie Analytique et d'Electrochimie de l'université de Tlemcen.

II.1 : Appareillage :

Le dosage des ions nitrate, chlorure et sulfate a été réalisé à l'aide d'un appareil de chromatographie ionique de marque METROHM, Model **881 Compact IC Pro** (figure II.1) comprend les éléments suivants :

- Colonne de séparation **Metrosep A Supp 4 - 250/4.0 (6.1006.430)** (**figureII.2**) avec des paramètres regroupés dans **le tableau II.1**.
- Pré-colonne
- Pompe à piston
- Vanne d'injection
- Unité de Suppresseur CO₂ (MCS)
- Unité de Suppression Chimique (MCS)
- Réservoir d'éluant
- Détecteur Conductimétrique



Figure II.1 : chromatographie ionique model (881 Compact IC pro)



Figure II.2 : Colonne échangeuse d'anions de type
Metrosep A Supp 4 - 250/4.0 (6.1006.430)

Tableau II.1 : paramètres de la colonne échangeuse d'anions **Metrosep A Supp 4-250/4.0**

Phase stationnaire	Alcool polyvinylique avec groupes Ammonium quaternaires
Dimension de la colonne	250 x 4.0 mm
Taille des particules	9 µm
Débit maximum	2.0 ml/min
Pression maximale	12 MPA
Gamme de pH	3-12
Gamme de température	20-60 C

Pour la préparation des solutions étalons et l'éluant, l'eau ultra-pure est indispensable. Pour ce faire une station de marque ELGA modèle PURLAB Classic a été utilisée (figure II. 3).

Tous les éluants ont été micro-filtrés sur des micro-filtres de 0,45µm à l'aide d'une unité de filtration reliée à une pompe à vide (figure II. 4).

Pour effectuer la pesée nous avons une balance analytique de 0,01mg de précision, de marque SORTORIUS.



Figure II.3 : Appareil de production d'eau ultra pure



Figure II. 4 : Unité de microfiltration



Figure II.5 : Balance analytique

II.2 : Préparation des solutions :**II. 2. 1. Préparation des étalons :**

Cinq solutions étalon : standard 1, standard 2, standard 3, standard 4 et standard 5 ont été préparées à partir des solutions commerciales de 1000 mg/L pour chaque anion, les concentrations finales sont indiquées dans le tableau suivant :

Tableau II.2 : les solutions étalon pour la détermination des anions

Solution Étalon	[Cl ⁻] ppm	[NO ₃ ⁻] ppm	[SO ₄ ²⁻] ppm
Standard 1	1	1	1
Standard 2	2	2	2
Standard 3	10	10	10
Standard 4	20	20	20
Standard 5	50	50	50

Toutes les courbes d'étalonnages obtenues (figures II.6-8) présentent une bonne linéarité ($R^2 \geq 0,995$) :

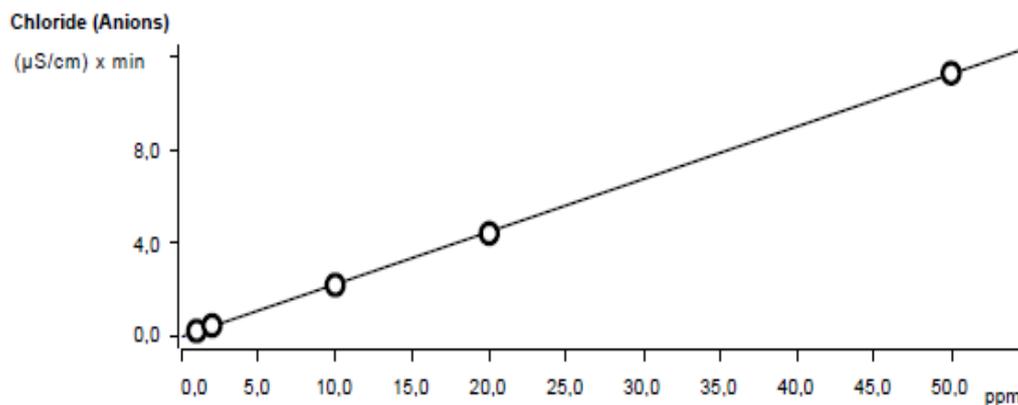


Figure II.6 : Courbe d'étalonnage des ions Chlorures

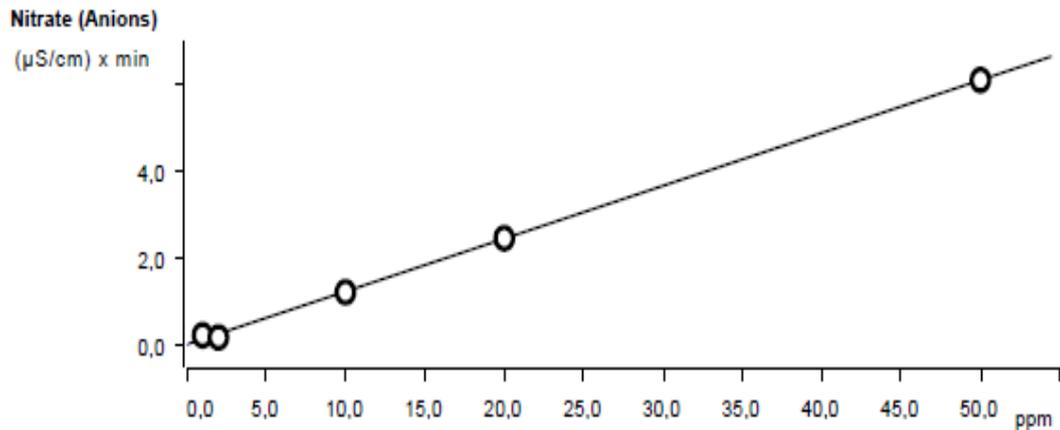


Figure II.7 : Courbe d'étalonnage des ions nitrates

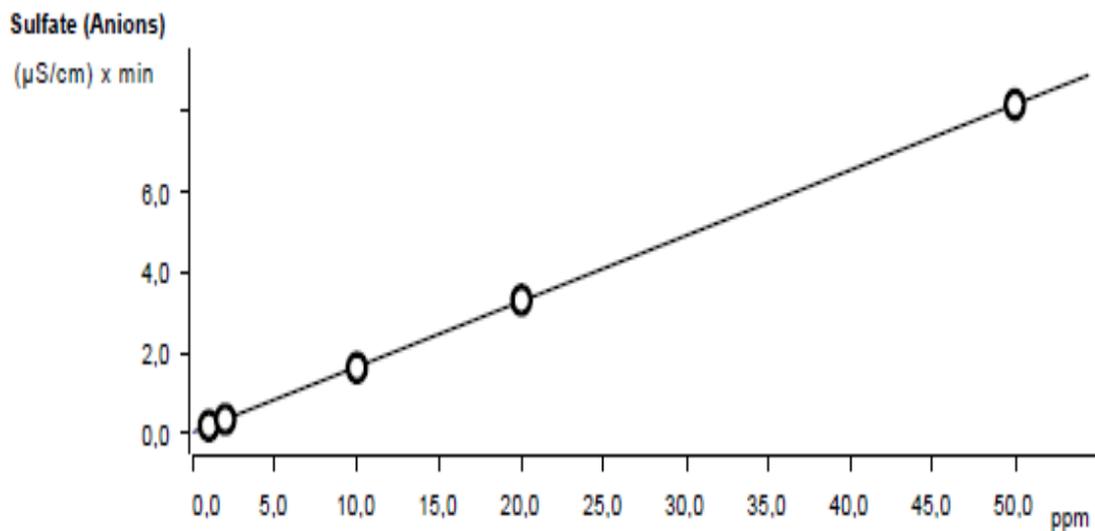


Figure II.8 : Courbe d'étalonnage des ions sulfates

II. 2. 2 : Préparation de l'éluant :

✓ Solution de 1,8mM de carbonate de sodium / 1,7mM de bicarbonate de sodium :
On dissout 0,3815g de Na_2CO_3 et 0,28563g de NaHCO_3 dans une fiole jaugée de 2L, puis on complète jusqu'au trait de jauge avec de l'eau ultra-pure.

✓ Solution de 3mM de carbonate de sodium / 3mM de bicarbonate de sodium :
On dissout 0,155g de Na_2CO_3 et 0,126g de NaHCO_3 dans une fiole jaugée de 500ml, puis on complète jusqu'au trait de jauge avec de l'eau ultra-pure.

✓ Solution de 4mM de carbonate de sodium / 4mM de bicarbonate de sodium :

On dissout 0,211g de Na_2CO_3 et 0,168g de NaHCO_3 dans une fiole jaugée de 500ml, puis on complète jusqu'au trait de jauge avec de l'eau ultra-pure.

Tous éluants préparés ont été micro-filtrés sur de micro-filtres 0,45 μm .

II.3 : Echantillonnages (Points de prélèvements, Préparation des échantillons):

Avant chaque analyse, nous avons procédé aux prélèvements des échantillons d'eau au niveau des stations (sources et puits) concernés par l'étude. A cet effet, nous avons utilisé des bouteilles en P.E.T. préalablement nettoyées avec soin et rincées in situ avec l'eau de prise.

Les bouteilles d'eau recueillie qu'on a pris le soin d'étiqueter avec le code de la station et la date du prélèvement ont été ramenées en urgence au laboratoire.

Les analyses ont été aussitôt entamées. Avant chaque injection dans la colonne, l'échantillon doit être micro-filtré sur une membrane de 0,45 μm .

Les échantillons analysés se sont des eaux de consommation humaine de quelques sources et puits situé(e)s dans la wilaya de Tlemcen (Tlemcen ville, région de Nédroma et Ghazaouet) indiqué(e) dans les deux cartes géographiques suivantes :

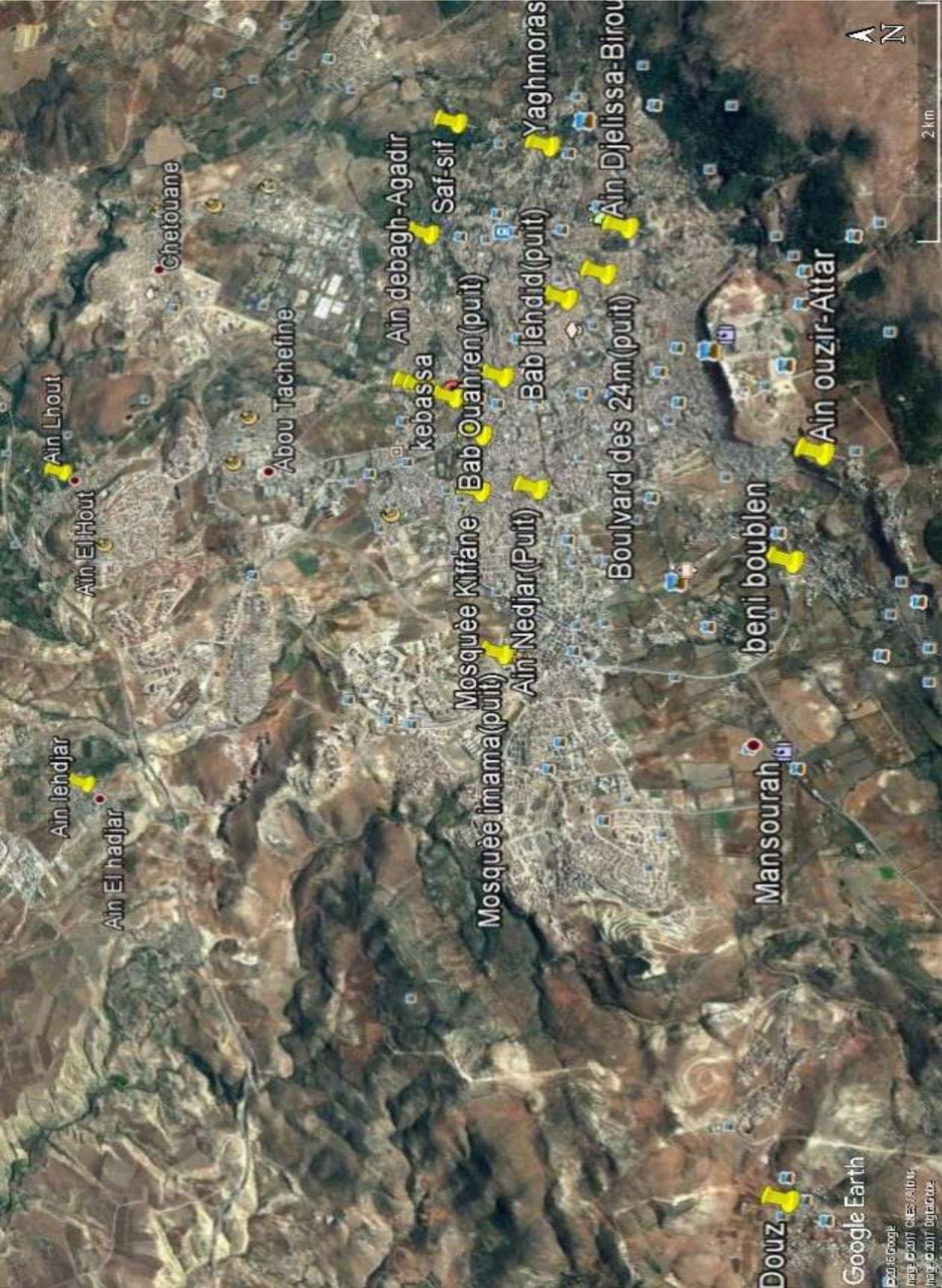


Figure II. 9 : Points de prélèvements (région de Tlemcen)

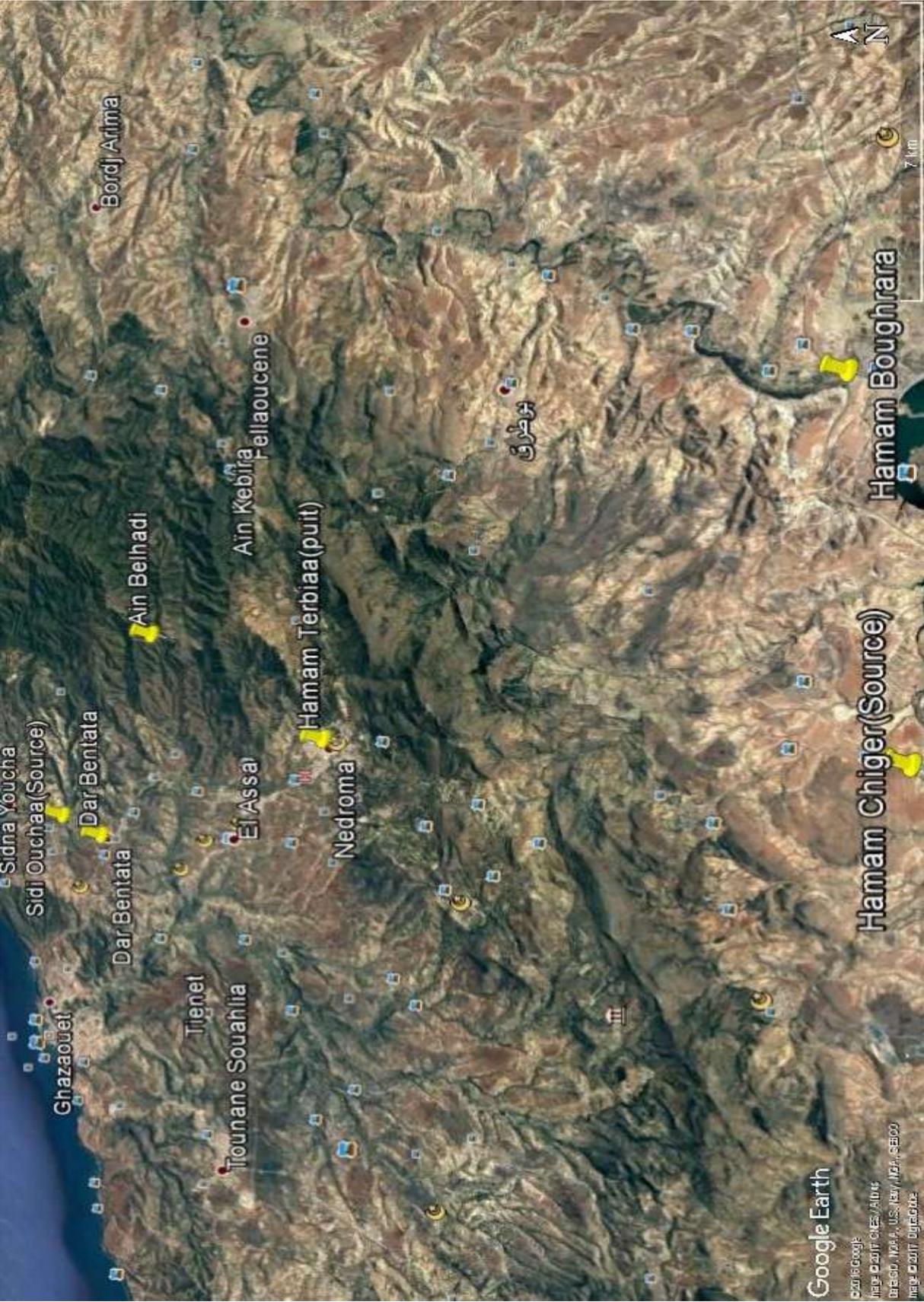


Figure II.10 : Points de prélèvements (région de Nédroma et Ghazaouet)

II.4 : Les Normes de potabilités :

Tableau II.3 : Normes de l'OMS sur l'eau potable.

Elément/ substance	Symbole/ formule	Concentration normalement trouvée dans l'eau de surface	Lignes directrices fixées par l'OMS
Aluminium	Al		0,2 mg/l
Ammonium	NH ₄ ⁺	< 0,2 mg/l (peut aller jusqu'à 0,3mg/l dans une eau anaérobie)	Pas de contraintes
Antimoine	Sb	< 4 µg/l	0.02 mg/l
Arsenic	As		0,01 mg/l
Amiante			Pas de valeur guide
Baryum	Ba		0,7 mg/l
Béryllium	Be	< 1 µg/l	Pas de valeur guide
Bore	B	< 1 mg/l	0.5mg/l
Cadmium	Cd	< 1 µg/l	0,003 mg/l
Chlore	Cl		Pas de valeur mais on peut noter un goût à partir de 250 mg/l
Chrome	Cr ⁺³ , Cr ⁺⁶	< 2 µg/l	chrome total : 0,05 mg/l
Couleur			Pas de valeur guide
Cuivre	Cu ²⁺		2 mg/l
Cyanure	CN ⁻		0,07 mg/l

oxygène dissous	O ₂		Pas de valeur guide
Fluorure	F ⁻	< 1,5 mg/l (up to 10)	1,5 mg/l
Dureté	mg/l CaCO ₃		200 ppm

Sulfure d'hydrogène	H ₂ S		0.05 à 1 mg/L
Fer	Fe	0,5 - 50 mg/l	Pas de valeur guide
Plomb	Pb		0,01 mg/l
Manganèse	Mn		0,4 mg/l
Mercure	Hg	< 0,5 µg/l	inorganique : 0,006 mg/l
Molybdène	Mb	< 0,01 mg/l	0,07 mg/l
Nickel	Ni	< 0,02 mg/l	0,07 mg/l
Nitrate et nitrite	NO ₃ , NO ₂		50 et 3 mg/l (exposition à court terme) 0.2 mg/l (exposition à long terme)
Turbidité			Non mentionnée
pH			Pas de valeur guide mais un optimum entre 6.5 et 9.5
Sélénium	Se	<< 0,01 mg/l	0,01 mg/l
Argent	Ag	5 - 50 µg/l	Pas de valeur guide
Sodium	Na	< 20 mg/l	Pas de valeur guide

Sodium	Na	< 20	Pas de valeur guide
---------------	----	------	---------------------

		mg/l	
Sulfate	SO ₄		500 mg/l ;,
Etain inorganique	Sn		Pas de valeur guide : peu toxique
TDS			Pas de valeur guide mais optimum en dessous de 1000 mg/l
Uranium	U		0.015 mg/l
Zinc	Zn		3 mg/l

Tableau II.4 : Normes Algériennes sur l'eau potable.

Groupe de paramètres	Paramètres	Unités	Valeurs limites
Paramètres chimiques	Aluminium	mg/l	0,2
	Ammonium	mg/l	0,5
	Baryum	mg/l	0,7
	Bore	mg/l	1
	Fer total	mg/l	0,3
	Fluorures	mg/l	1,5
	Manganèse	µg/l	50
	Nitrates	mg/l	50
	Nitrites	mg/l	0,2
	Oxydabilité	mg/l O ₂	5
	Phosphore	mg/l	5
	Acrylamide	µg/l	0,5
	Antimoine	µg/l	20
	Argent	µg/l	100
	Arsenic	µg/l	10
	Cadmium	µg/l	3
	Chrome total	µg/l	50
	Cuivre	mg/l	2
	Cyanure	µg/l	70
	Mercure	µg/l	6
	Nickel	µg/l	70
	Plomb	µg/l	10
	Sélénium	µg/l	10
	Zinc	mg/l	5
	Hydrocarbures polycycliques aromatiques (H.P.A) totaux	µg/l	0,2
	Phénols	µg/l	0,5
	Pesticides (Totaux)	µg/l	0,5
	Bromates	µg/l	10
	Chlore	mg/l	5
	Chlorite	mg/l	0,07
Trihalométhanés (THM) (Total)	µg/l	100	

III. 1. : Paramètres Influençant sur la rétention :

➤ Effet du débit :

L'influence du débit sur le temps de rétention est représentée dans la figure III.1.

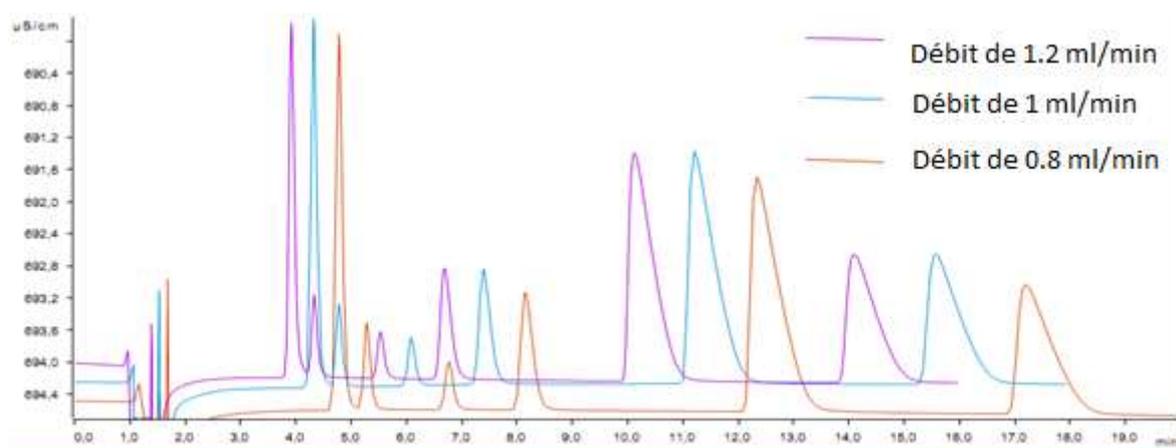


Figure III.1: Influence du débit sur le temps de rétention des ions F⁻, Cl⁻, NO₃⁻, PO₄³⁻ et SO₄²⁻ de l'étalon 4.

Cette figure montre une diminution très nette sur les temps de rétention pour les débits croissants. La variation du temps de rétention est de même ordre et la sélectivité n'est pas affectée par les variations des débits. Le temps de rétention est donc directement proportionnel au débit. Cela s'explique par le fait que lorsqu'on augmente le débit (la vitesse de la phase mobile), la pression dans la colonne sera importante. Par conséquent, l'élution des analytes sera plus accélérée.

➤ Effet de la Température :

La chromatographie est une série d'équilibres où les analytes sont soit dissous dans la phase mobile, soit adsorbés à la phase stationnaire de la colonne. En effet plus la température est élevée, plus l'échange des analytes est rapide entre la phase mobile et la phase stationnaire, par conséquent les temps de rétention sont raccourcis.

La diminution de la viscosité de la phase mobile avec l'augmentation de la température permet de réduire les temps de rétention et l'amélioration des débits de transfert de masse entre les phases mobile et stationnaire permet d'obtenir une bonne efficacité chromatographique à des débits supérieurs à ceux optimisés à température ambiante.

La figure III.2 montre l'effet de la température sur le profil d'éluion obtenu avec une colonne échangeuse d'anions du standard 4. On remarque que l'éluion des anions est plus accélérée lors d'une augmentation de la température.

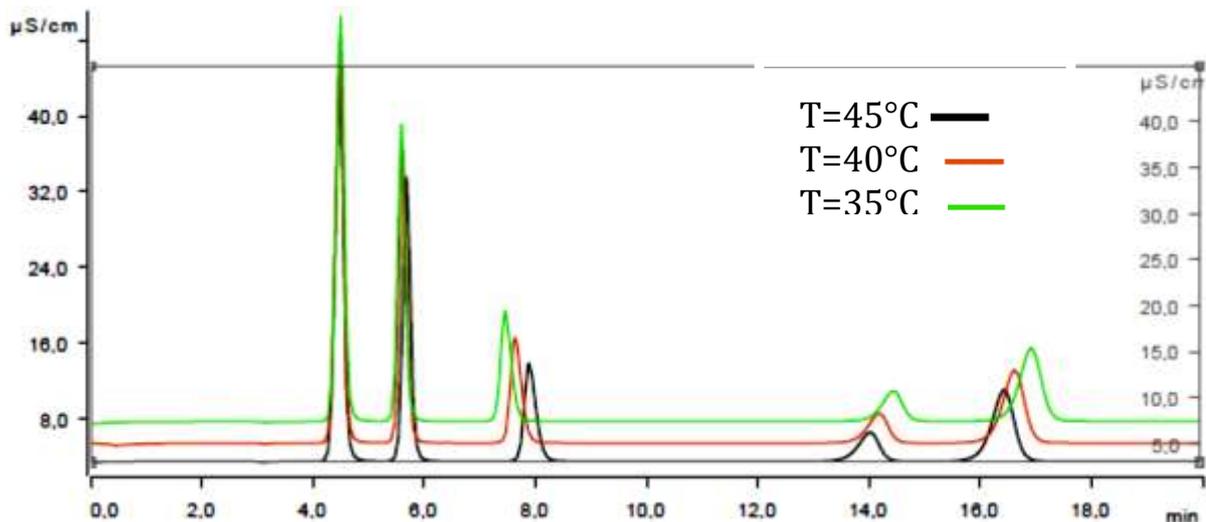


Figure III.2 Effet de la température sur la séparation des ions F^- , Cl^- , NO_3^- , PO_4^{3-} et SO_4^{2-} de l'étalon 4.

➤ **Effet de la force ionique (concentration de l'éluant) :**

En chromatographie ionique plus la force ionique de l'éluant (concentration des anions de l'éluant) est élevée, plus l'ion analyte est élué rapidement. L'augmentation de la force ionique de l'éluant aura comme effet qu'il y aura davantage d'anions provenant de l'éluant pour faire compétition avec l'anion analyte vis-à-vis du nombre limité de sites cationiques de la phase stationnaire. L'anion analyte pourra donc établir moins d'interactions avec la phase stationnaire et il sera moins retenu par la colonne, d'où son éluion sera plus rapide.

La figure III.3 montre l'effet de la force ionique de l'éluant sur le profil d'éluion obtenu avec une colonne échangeuse d'anions du standard 4. On remarque un gain très important sur le temps de rétention des anions avec l'augmentation de la force ionique. Par ailleurs, on observe la disparition du pic de fluorure avec la composition plus concentrée de l'éluant (4mM de Na_2CO_3 et 4mM de $NaHCO_3$).

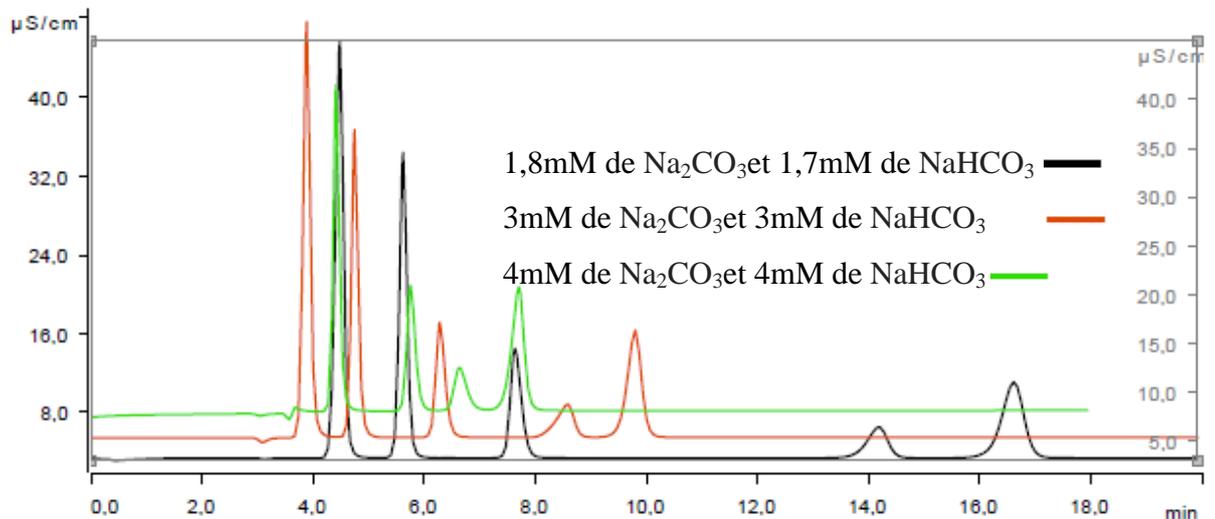


Figure III.3 : Effet de la force ionique sur le temps de rétention des ions F^- , Cl^- , NO_3^- , PO_4^{3-} et SO_4^{2-} de l'étalon 4.

III.2. Résultats de l'analyse d'échantillons d'eaux :

Vu le nombre important d'échantillons (30 échantillons) et pour ne pas encombrer le manuscrit en figures nous avons jugé utile de présenter un seul exemple de chromatogramme (figure III.4) avec le rapport d'analyse (tableau III.1) de la source d'Ain Lehdjar.

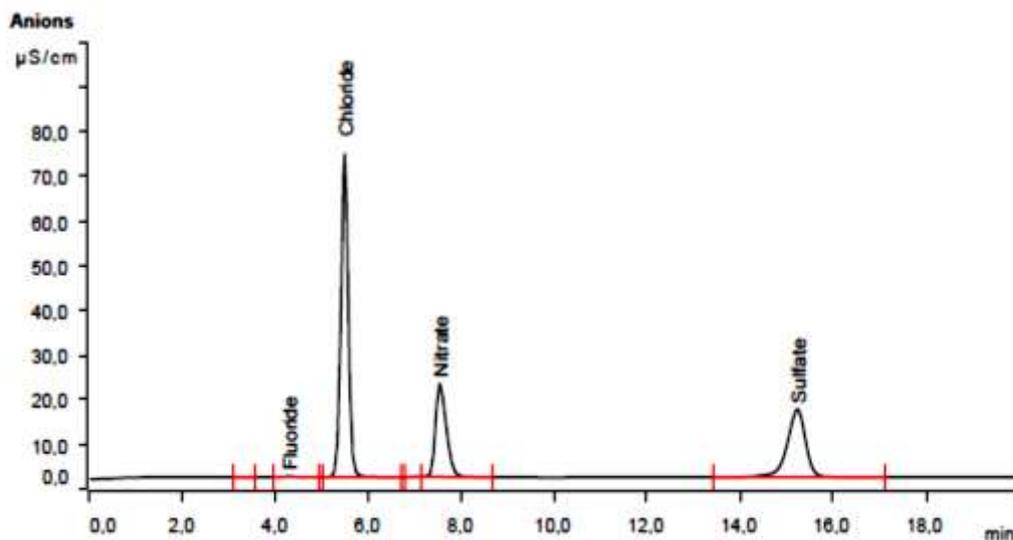


Figure III.4 : Chromatogramme de l'analyse de l'eau de la source Ain Lehdjar

Tableau III.1 : Rapport d'analyse d'eau de la source Ain Lahdjar

Ion	Concentration ppm	Hauteur $\mu\text{S}/\text{cm}$	Surface $(\mu\text{S}/\text{cm}) \times \text{min}$	Temps de rétention (min)
Chlorure	58,21	72,298	13,0959	5,492
Nitrate	45,99	20,909	5,6070	7,537
Sulfate	42,161	15,240	6,8844	15,235

❖ **Résultats d'analyse des eaux de sources :**

Le tableau ci-dessous, présente les valeurs de concentrations des éléments chimiques analysés au niveau des sources de la région de Tlemcen :

Tableau III.2 : Résultats d'analyse des eaux de sources.

		[Cl] mg/L	[NO ₃] mg/L	[SO ₄ ²⁻] mg/L
	Normes OMS	250mg/L	50mg/L	500mg/L
1	Ain ouzire	33,13	50,06	28,40
2	Ain Djelissa	55,024	91,88	100,58
3	Ain dabagh	101,02	84,13	59,81
4	Sidi affifadine	33,6	88,21	24,13
5	Yaghmorassane	96,64	143,48	94,24
6	Ain karaja	102,07	49,6	40,32
7	Ain lahdjar	58,21	46,99	42,16
8	Bniboublane	39,94	39,2	27,13
9	Ain boukoura	402	148,02	113,13
10	Ain ouahab	349,92	167,85	40,48
11	Ain hout	127,31	112,7	83,2
12	Chilaida	92,89	75,3	39,6
13	Dar ben tata	215,80	192,32	55,50
14	Kbassa	138,2	44,18	37,09
15	Ain douze	45,73	76,71	78,22
16	Safsif	87,03	47,81	47,18
17	Hammam chiger	1667,42	9,12	224,55
18	HamamBoughrara	70,33		20,08
19	Sidi Ouchae	222,86	134,13	45,41
20	Ain Belhadi	111,51	4,01	52,03

❖ **Résultats d'analyse des eaux de Puits :**

Le tableau ci-dessous, présente les résultats d'analyse des ions nitrates, chlorure et sulfates des eaux de puits de la région de Tlemcen.

Tableau III.3 : Résultats d'analyse des eaux de puits de Tlemcen

		[Cl] mg/l	[NO ₃] mg/l	[SO ₄ ²⁻] mg/l
	Normes OMS	250mg/l	50mg/l	500mg/l
1	FedanSbaa	33,13	50,016	28,40
2	Boulevard des 24 m	108,75	87,88	59,17
3	Kiffane	78,47	110,47	50,48
4	Les Amandiers	220,77	14,84	23,72
5	Hennaya	258,32	0,7	9,53
6	BabLehdid	132,46	75,18	69,55
7	Les Dahlias	174,59	127,05	
8	Terbiaa (Nedroma)	346,15	151,88	98,85
9	PuitImama	85,24	80,9	70,41

On a analysé les concentrations des 3 anions Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻.

Les nitrates NO₃⁻ sont des polluants les plus fréquents des eaux souterraines en milieu rural. L'origine des nitrates dans l'eau souterraine est principalement due aux engrais, aux systèmes septiques, et du stockage des engrais ou des systèmes de diffusions [18] et la norme des nitrates est limitée selon l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) à 50mg/L et d'après nos résultats la majorité des sources et des puits sont pollués avec un taux de nitrate élevé qui dépasse les normes sauf dans les points de prélèvement suivants: Ain ouzire, Ain karaja , Bniboublane et safsif.

Le chlore est un élément que l'on rencontre facilement dans la nature. Les plus grands utilisateurs de chlore sont les entreprises qui fabriquent du dichlorure d'éthylène et autres solvants chlorés, les usines de papier..., il est limité par l'OMS à la valeur maximale de 250 mg/L. Les résultats obtenus sont dans les normes excepté l'eau de Hamam-chiger.

Le sulfate est l'un des éléments majeurs des composés dissouts dans l'eau de pluie. Certains sols et roches contiennent des minéraux à base de sulfate, ainsi qu'une partie de l'eau souterraine qui se déplace, certains sulfates sont dissous dans l'eau et la valeur des sulfates est limitée à 500 mg/L dans les normes OMS. Tous les puits et les sources analysées ont un taux inférieur à 500mg/L.

CONCLUSION

Vu l'augmentation des facteurs de pollution dus aux exigences de la civilisation moderne, à l'utilisation excessive d'engrais et toute autres causes insidieuses de pollution, la protection des sources d'eau est devenue plus qu'une nécessité.

Il est important de contrôler la qualité de l'eau afin de pouvoir comprendre les changements qui y surviennent. L'étude menée au cours de ce modeste travail avait pour but d'évaluer la qualité physico-chimique des eaux de sources et puits de la région de Tlemcen et de maîtriser la technique chromatographie ionique qui est une méthode de référence pour l'analyse des ions dans l'eau.

Il ressort de l'ensemble des résultats trouvés au cours de cette étude que la majorité des sources et puits sont pollués avec un taux de nitrate élevé qui dépasse les normes OMS ou algériennes, sauf dans le cas des points de prélèvement suivants: Ain ouzire, Ain karaja, Bniboublane et safsif. Ces résultats permettent de conclure que la nappe phréatique de la région de Tlemcen est contaminée par la pollution organique.

Bibliographie :

- [1] DAMIEN DE PIERPONT, histoire vivante "l'or bleu", 28 et 29 septembre 2008.
- [2] H. Small, T. S. Stevens, W. C. Bauman, Anal. Chem., "L'association intercommunale pour le démergement et l'épuration des communes de la province de liège, 47, 1801, (1975).
- [3] William. G. Walter, Standard methods for the examination of water and wastewater (11th ed).
- [4] FLORENCE CURIE, Thèse de doctorat de l'université Pierre et Marie Curie, Paris VI, Spécialité : Sciences de l'eau, Numéro de thèse : 2006-27, Décembre 2006.
- [5] F. ROUESSAC, T. A. ROUESSAC, Méthodes et technique instrumentales modernes, 6^{ème} édition (Dunod).
- [6] Pr. FRANCK DENAT-icmubumr 5260-9, av. alainsavary-bp 47870 21078 Dijon.
- [7] GILLET STEVE, d. sc, la chromatographie et l'électrophorèse, chapitre 4.
- [8] H. SMALL, T. S. STEVENS, w. c. Bauman, (1975) 1801, anal. chem 47.
- [9] JEAN RODIER-BERNARD LEGUBE, NICOLE MERLET ET COLL, l'analyse de l'eau- 9^{ème} édition.
- [10] FRANÇOIS LESTREMAU, Analyse de substances polaires dans la phase aqueuse. Bilan bibliographique de recensement des différentes méthodes et stratégies dans le cadre du programme d'activité aquaref pour l'année 2013, page 34.
- [11] A.ROUESSAC, F.ROUESSAC, Analyse chimique : Méthodes et techniques instrumentales modernes, 6^{ème} ed, Dunod (eds), 88-95, (2004).

[12] G. SCHWEDT, fresenius z. anal. Chem, 320 (1985) 423.

[13] P. R.HADDAD, P. E. JACKSON, Ion chromatography, Principles and applications, j. chromatogr. Library, vol. 46, Elsevier, Amsterdam 1sted, (1990).

[14] J. WEISS, 2. AUFL., ion en chromatographie, verlag chemie, weinheim (1991).

[15] FRANCIS SONDAG, Laboratoire des formations – superficielles, orstombond 829 p 2008.

[16] SAIDI OUSSAMA ABDERRAHMANE, Mémoire de Master en chimie, "Contribution à l'analyse de quelques eaux minérales et de puits par chromatographie ionique", Juin 2015.

[17] CHEIKH MOUSSA NDIAYE, Thèse de Doctorat 3^{ème} cycle-en Sciences de l'environnement, Juin 1998, Université Cheikh Antadiop de Dakar.

[18] J. M. BESLE, Station de Recherches sur l'Élevage des Ruminants, Centre de Recherches de Clermont-Ferrand, I. N. R. A, Theix, 63110 Beaumont, Séparation des oses, des di- et triholosides par chromatographie d'échange d'ions.

ملخص

العمل الحالي هو تقييم درجة الأنيونات في مصادر المياه والمصارف، وتحليل الأنيونات في المياه المختلفة التي أجريت بواسطة الكروماتوجرافيا الأيونية و أجريت الدراسة في هذا العمل المتواضع لإتقان تقنية الكروماتوجرافيا الأيونية من أجل تقييم الجودة الفيزيائية والكيميائية لمصادر المياه والآبار في منطقة تلمسان. و درسنا تأثير درجة الحرارة والتدفق وقوة الأيونية في الوقت المحدد ووفقا لنتائج الشاملة وجدت في هذه الدراسة أن اغلبية مصادر المياه والآبار تكون ملوثة مع ارتفاع مستويات النترات التي تتجاوز معايير منظمة الصحة العالمية و مصدرها التلوث العضوي، باستثناء بعض النقاط كعين وزير و عين كاراجا وبني بوبلان و الصفصاف.

الكلمات المفتاحية الأنيونات. الكروماتوجرافيا الأيونية. منظمة الصحة العالمية.

RESUME

Ce présent travail consiste à évaluer le degré des anions dans les eaux des sources et puits, l'analyse des ions dans les différentes eaux prélevées a été réalisée par la chromatographie ionique.

L'étude menée au cours de ce modeste travail avait pour but de maîtriser la technique de la chromatographie ionique à l'effet d'évaluer la qualité physico-chimique des eaux de sources et puits de la région de Tlemcen, dans cette présente étude, on a examiné l'influence de la température, débit et la force ionique sur la rétention.

Il ressort de l'ensemble des résultats trouvés au cours de cette étude que la majorité des sources et puits sont pollués avec un taux de nitrate élevé qui dépasse les normes de l'Organisation Mondiale de la Santé et ou Algérienne, à l'exception de certains points de prélèvement tel que Ain ouzire, Ain karaja, Beni boublane et Safsif.

Ces résultats permettent de conclure que la nappe phréatique de la région de Tlemcen est contaminée par la pollution organique.

Mot clé : anions, chromatographie ionique, l'Organisation Mondiale de la Santé.

Abstract

This present work consists in evaluating the degree of the anions in water of the sources and well. the analysis of the ions in various taken water was produced by the ionic chromatography. The purpose of the study conducted during this modest work was to control the technique of the ionic chromatography for the purpose of evaluating the physicochemical quality of spring waters and wells of the area of Tlemcen.

In this present study, one examined the influence of the temperature, flow and the ionic force on the retention.

It arises from the whole of the results found during this study that the majority of the sources and wells are polluted with a rate of high nitrate which exceeds the standards of the World Health Organization and or Algerian, except for certain intake points such as Ain ouzire, Ain karadja, Blessed boublene and Safsaf.

These results make it possible to conclude that the water table of the area of Tlemcen is contaminated by organic pollution.

Key word: anions, ionic chromatography, The World Health Organization.

