



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEURE ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID - TLEMCCEN

MEMOIRE

Présentée à :

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE CHIMIE

Laboratoire de Spectrochimie et Pharmacologie Structurale

Pour l'obtention du diplôme de :

MASTER EN CHIMIE

Spécialité: Chimie Moléculaire

Par :

M^{elle} BENABDALLAH Khadra

Sur le thème

*Contribution à l'analyse des nitrates, chlorures et sulfates
par chromatographie ionique dans les eaux de sources et de
puits de la région de Tlemcen*

Soutenue publiquement le 27/06/ 2018 à Tlemcen devant le jury composé de :

| | | | |
|----------------------------|------------|-----------------------|--------------------|
| Mr BENAMAR Dahmani | Professeur | Université de Tlemcen | Président |
| M ^r HAREK Yahia | Professeur | Université de Tlemcen | Directeur de thèse |
| Mr LARABI Lahcène | Professeur | Université de Tlemcen | Examineur |
| Mr DJELLOULI Omar | Maître A | Université de Tlemcen | Examineur |

Année Universitaire 2017/2018

-----Dédicace-----

*Je tiens à remercier "Dieu" le tout puissant de nous avoir
donné le privilège et la chance d'étudier et de suivre le
chemin de la science et de la connaissance.*

*Aux êtres les plus chers au monde ma mère et mon père pour
leurs Encouragement, tendresse, amour et soutien durant
mes études.*

A mon frère et mes soeurs

A mes amis de promotion de master chimie moléculaire

A tous qui sont près de mon cœur

Merci



Remerciements

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.

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Chimie Analytique et d'Electrochimie de l'Université Abou Baker Belkaïd, Tlemcen.

Tous d'abord je tiens à remercier tout particulièrement Monsieur *Harek .Y* professeur à l'*U.A.B.B-Tlemcen*, pour son encadrement et son soutien moral et ses conseils.

Je tiens à exprimer tous mes remerciements à Monsieur *DAHMANI.B* Professeur à l'Université de Tlemcen pour son aide durant ces deux années de master et pour m'avoir fait l'honneur de présider le jury de ce mémoire.

J'exprime également, toute ma reconnaissance à Monsieur *LARABI.L* , professeur à l'Université de Tlemcen, pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant d'examiner ce travail.

Toute ma gratitude revient à Monsieur *DJALOU LI .O*, Maître assistant A à l'université de Naama pour avoir accepté de faire partie du jury de ce mémoire.

Je n'oublie pas de remercier tous les enseignants qui ont assurés ma formation de master.

Mes dernières pensées se tournent évidemment vers ma famille et mes proches et mes très chers parents pour leur patience, leur soutien, leur amour durant mes années d'études.

Table des matières

| | |
|--|-----------|
| INTRODUCTION GENERALE..... | 7 |
| Chapitre I : synthèse bibliographique | 3 |
| I.1 Généralités sur l'eau : | 1 |
| I.2. Ressources hydriques : | 1 |
| I.3. Qualité des eaux souterraines | 1 |
| I.4 Principaux paramètres de potabilité des eaux souterraines : | 1 |
| I.4.1 Les paramètres physico-chimiques : | 2 |
| I.4.1.1 pH : | 2 |
| I.4.1.2. Conductivité : | 2 |
| I.4.2 Les paramètres de pollution organiques : | 2 |
| I.4.2.1 Les nitrates et nitrites : | 2 |
| I.4.2. 2 Les chlorures | 2 |
| I.4.2.3 Les sulfates..... | 3 |
| I.5 Contexte générale de la zone d'étude | 3 |
| I.6 Situation géographique de la zone d'étude | 3 |
| I.7 Histoire et signification de la chromatographie ionique..... | 3 |
| I.8 Bases théoriques de la chromatographie | 5 |
| I .8.1 : Classification et terminologie de la chromatographie | 5 |
| I.9 Principes de base de la chromatographie ionique (CI)..... | 10 |
| I.9.1 : Terminologie et position à l'intérieur de la CL | 10 |
| I.9.2 L'échange ionique | 11 |
| I.9.3 La formation de paires d'ions | 12 |
| I.9.4 L'exclusion ionique | 13 |
| I. 10 Appareillage | 13 |

| | |
|---|----|
| I. 11 Méthodes de détection électrochimiques | 14 |
| I. 11.1 Détection conductimétrique | 14 |
| I. 11.2 Détection ampérométrique | 14 |
| I. 11.3 Détection potentiométrique | 15 |
| I.12 Les phases stationnaires en chromatographie ionique | 15 |
| I. 13 Eluant en chromatographie ionique | 15 |
| CHAPITRE II : MATERIELS ET METHODE | 17 |
| II.1 Choix des stations de prélèvement | 17 |
| II .2 Echantillonnage | 19 |
| II .2.1 Préparation des échantillons | 19 |
| II .2.2 Filtration | 20 |
| II.3 Méthodes analytiques | 20 |
| II.3.1 Mise au point de la méthode | 22 |
| II.3.2 Réactifs et instruments de mesure | 23 |
| II.3.2.1 Instruments de mesure | 23 |
| II.3.2.2 Réactifs | 24 |
| II.3.2.2. 1. Préparation des étalons | 25 |
| II.3.2.2.2 Préparation de l'éluant | 25 |
| Chapitre III : Résultats Et Interprétations | 26 |
| III.1 Résultats de l'analyse d'échantillons d'eaux : | 26 |
| III.1.1 Les Nitrates | 27 |
| III.1.2 Les Sulfates | 28 |
| III.1.3 Les Chlorures | 30 |
| Conclusion | 31 |
| RESUME | 33 |
| Références | 35 |

Liste de figure

| | |
|--|-----|
| Figure I.1: Répartition des méthodes chromatographiques selon l'état physique des phases mobiles et stationnaires..... | 5 |
| Figure I.2: Chromatogramme d'élution d'une séparation de chromatographie ionique avec schématisation des grandeurs principales. | 7 |
| Figure I.3: Distribution selon Gauss avec représentation des grandeurs principales | 8 |
| Figure I.4 : Représentation schématique du processus d'échange ionique dans la chromatographie ionique. A gauche : échange de cations, à droite : échange d'anions | 12 |
| Figure I.5 : Représentation schématique du modèle d'échange ionique statique en chromatographie par paire d'ions (IPC). Le principe de séparation est valable aussi bien pour les anions que pour les cations | 12 |
| Figure I.6 : L'exclusion selon Donnan comme principe de séparation dans la chromatographie par exclusion ionique (IEC)..... | 13 |
| Figure I.7 : Schéma de fonctionnement d'un appareil CI (Dionex DX 100) | 14 |
| Figure II.1 : Carte de répartition des points d'eau de quelques sources échantillonnés..... | 187 |
| Figure II.2.a : Carte de répartition des points d'eau de quelques puits échantillonnés..... | 18 |
| Figure II.2.b : Carte de répartition des points d'eau de quelques puits échantillonnés..... | 18 |
| Figure II.3 : chromatographie ionique model (881 Compact IC pro) | 20 |
| Figure II.4 : Colonne échangeuse d'anions de type Metrosep A Supp 4 - 250/4.0 (6.1006.430) | 21 |
| Figure II.5 : dégradation des performances d'une colonne de chromatographie ionique. | 23 |
| Figure II.6 : Courbe d'étalonnage des ions Chlorures | 24 |
| Figure II.7 : Courbe d'étalonnage des ions nitrates | 24 |
| Figure II.8 : Courbe d'étalonnage des ions sulfates..... | 25 |
| Figure III.1 : Chromatogramme de l'analyse de l'eau de le puit 1 | 27 |
| Figure III.2 : Variation spatiale des valeurs des Nitrates dans les sources | 28 |
| Figure III.3 : Variation spatiale des valeurs des Nitrates dans les puits | 29 |
| Figure III.4 : Variation spatiale des valeurs des Sulfates dans les puits | 29 |
| Figure III.5 : Variation spatiale des valeurs des Sulfates dans les sources | 30 |
| Figure III.6 : Variation spatiale des valeurs des Chlorures dans les sources | 30 |
| Figure III.7 : Variation spatiale des valeurs des Chlorures dans les puits | 31 |

Liste des tableaux

| | |
|--|----|
| Tableau I.1 : Histoire de l'échange ionique et de la chromatographie ionique en résultant | 4 |
| Tableau II.1 : Quelques caractéristiques des puits prospectés | 19 |
| Tableau II.2 : paramètres de la colonne échangeuse d'anions et de cations | 22 |
| Tableau II.3 : conditions d'analyse en chromatographie ionique | 23 |
| Tableau II.4 : les solutions étalon pour la détermination des anions | 25 |
| Tableau III.1 : Rapport d'analyse de l'eau de le puit 1 | 26 |
| Tableau III.2 : Résultats d'analyse des eaux de sources..... | 27 |
| Tableau III.3 : Résultats d'analyse des eaux de puits | 27 |

Liste d'abréviation

CI : chromatographie ionique

HPLC : la chromatographie liquide à haute performance.

t_R : temps de rétention brut

t_S : temps de rétention net

t_M : temps mort

V_S : volume de rétention net

V_m : volume de rétention mort

T : le facteur d'asymétrie

k' : le facteur de rétention

α : La sélectivité

R : la résolution

b_{0,5} : La largeur du pic à mi-hauteur,

N : Le nombre de plateaux théoriques (Height Equivalent to Theoretical Plate)

N : nombre de plateaux effectifs

Λ : représente l'irrégularité statistique du matériau

d_p : est le diamètre moyen de par ticule dans la phase stationnaire

D_S : coefficients de diffusion

CCM : chromatographie en couche mince

CL : Chromatographie liquide

GC : chromatographie en phase gazeuse

RPC : Reversed Phase Chromatography (chromatographie en phase inverse)

SEC : Size Exclusion Chromatography (chromatographie par exclusion de taille)

IPC : Ion Pair Chromatography (la chromatographie par paire d'ions)

IEC : Ion Exclusion Chromatography (Chromatographie par exclusion ionique)

A^{x-} : ion analyte

E^{y-} : anions éluants

Q : capacités d'échange

P : puit

S : source

INTRODUCTION

GENERALE

Introduction générale

Les eaux souterraines constituent le plus grand réservoir d'eau douce mondial renfermant près de 98 % des eaux douces continentales directement mobilisables [1]. Elles sont considérées comme un véritable océan souterrain participant au cycle de l'eau. Elles se présentent aussi comme un réservoir de faune [2].

Les eaux souterraines représentent généralement une excellente source d'approvisionnement en eau potable. Le filtre naturel constitué par les matériaux géologiques produit le plus souvent une eau de grande qualité, avec notamment de très faibles teneurs en microorganismes et autres substances en suspension. Il en résulte que l'exploitation des eaux souterraines présente des avantages économiques appréciables, du fait qu'elles ne nécessitent que peu de traitement (parfois même aucun traitement) avant leur distribution dans un réseau d'eau potable [3].

L'eau potable produite n'est jamais pure, elle contient des minéraux et des microorganismes, les activités humaines peuvent aussi affecter et changer la qualité de l'eau destinée à la consommation humaine.

La pollution de l'eau correspond à la présence dans l'eau de minuscules organismes, de produits chimiques ou de déchets industriels. Cette pollution touche les eaux de surface (océans, rivières, lacs) et les eaux souterraines qui circulent dans le sol. Elle entraîne une dégradation de la qualité de l'eau, ce qui rend son utilisation dangereuse et perturbe beaucoup le milieu aquatique [4].

Les scientifiques évaluent la qualité de l'eau en mesurant les quantités des divers constituants contenus dans l'eau. Ces quantités sont souvent exprimées en milligrammes par litre (mg/L) [5].

Une étude des caractéristiques physico-chimiques de quelques eaux de puits et eaux de sources par la chromatographie ionique a fait l'objet de ce travail. Les ions ciblés sont les nitrates NO_3^- , chlorures Cl^- et Sulfates SO_4^{2-} .

Nous avons articulé la présentation de notre mémoire en trois chapitres :

- Le premier chapitre est consacré à l'étude bibliographique où nous présenterons un aperçu global sur les eaux et la méthode de la chromatographie ionique.
- Dans le deuxième chapitre, nous exposerons la méthode et le matériel utilisé pour réaliser cette étude ainsi que le principe de la méthode d'analyse adoptée.
- Dans le troisième chapitre est dédié à la présentation, interprétation et exploitation des principaux résultats expérimentaux obtenus.

Enfin, une conclusion générale résumera l'ensemble du travail réalisé.

CHAPITRE 1

SYNTHESE

BIBLIOGRAPHIQUE

I. 1. Généralités sur l'eau :

L'eau liquide est souvent perçue comme une substance assez ordinaire car elle est transparente, inodore, insipide et se présente sur terre en grande quantité [7].

Elle est d'une importance primordiale, indispensable à toute forme de vie. L'eau est une richesse nécessaire à toutes activités humaines. C'est un facteur de production déterminant dans le développement durable. Elle devient de plus en plus au centre des intérêts stratégiques [8].

I. 2. Ressources hydriques :

Les eaux souterraines sont traditionnellement les ressources en eau privilégiées pour l'eau potable, car plus à l'abri des pollutions que les eaux de surface. Toutefois, certaines caractéristiques minimales sont exigées pour qu'elles puissent servir à la production d'eau potable qui doit-elle-même satisfaire à des normes de qualité physico-chimique et biologique. [9].

I. 3. Qualité des eaux souterraines

Les eaux souterraines issues des nappes captives et superficielles sont des ressources en eau, alimentées directement par l'eau de pluie. Ces ressources exploitées par l'homme pour divers usages dont composition chimique issue du milieu naturel est très variable. Elle dépend de la nature géologique du sol d'où elle provient et aussi des substances réactives qu'elle aurait pu rencontrer lors de l'écoulement. Ainsi la composition quantitative et qualitative de l'eau souterraine en matières en suspension et dissoutes, de nature minérale ou organique, détermine sa qualité. Cette qualité peut être altérée lorsque des substances extérieures entrent en contact avec la nappe aquifère. Tel est le cas des substances indésirables voire toxiques qui rendent l'eau souterraine impropre et toxique pour divers usages notamment pour l'eau de boisson. [10].

I. 4 Principaux paramètres de potabilité des eaux souterraines

Les eaux naturelles contiennent de nombreuses substances et à des concentrations diverses, à l'état dissous ou de suspension. Les eaux de surface contiennent des matières organiques (MO) et inorganiques d'origines très variées. Les matières organiques et inorganiques participent à beaucoup de paramètres de la qualité de l'eau tels que la turbidité, la couleur, sous-produits de désinfection, odeurs, saveurs... [11].

I. 4. 1. Les paramètres physico-chimiques

I.4.1.1. pH

Le pH est une mesure de l'acidité de l'eau. Le pH d'une eau naturelle peut varier entre 4 et 10 en fonction de la nature acide ou basique des terrains traversés. Dans le domaine de l'eau, le pH joue un rôle primordial à la fois dans :

- Les propriétés physico-chimiques (acidité, agressivité).
- Les processus biologiques dont certains exigent des limites très étroites de pH.
- L'efficacité et les mécanismes de certains traitements (coagulation, adoucissement, contrôle de la corrosion, chloration) [11].

I. 4. 1. 2. Conductivité

La minéralisation d'une eau correspond à l'ensemble des sels minéraux dissous dans l'eau et dont la nature dépend des terrains traversés. L'eau contient beaucoup d'ions dissous dont les principaux sont le calcium (Ca^{2+}), le magnésium (Mg^{2+}), le sodium (Na^+), le potassium (K^+), les bicarbonates (HCO_3^-), les sulfates (SO_4^{2-}) et les chlorures (Cl^-) [11].

I. 4. 2. Les paramètres de pollution organiques :

I. 4. 2. 1. Les nitrates et nitrites

Les nitrates (NO_3^-) et les nitrites (NO_2^-) sont des ions présents de façon accidentelle dans l'environnement. Ils sont le résultat d'une nitrification de l'ion ammonium (NH_4^+), présent dans l'eau et le sol, qui est oxydé en nitrites par les bactéries du genre *Nitrosomonas*, puis en nitrates par les bactéries du genre *Nitrobacter*.

Les nitrates sont très solubles dans l'eau, ils migrent dans la nappe phréatique lorsque les niveaux excèdent les besoins de la végétation. La toxicité des nitrates résulte de leur réduction en nitrites et de la formation de méthémoglobine d'une part et de leur contribution possible à la synthèse endogène de composés N-nitrosés d'autre part [12].

I. 4. 2. 2. Les chlorures

Les chlorures existent dans toutes les eaux à des concentrations variables. L'ion chlorure possède des caractéristiques différentes de celles des autres éléments, il n'est pas adsorbé par les formations géologiques, ne se combine pas facilement avec les éléments chimiques et reste très mobile. Les chlorures rencontrés en grande quantité dans les eaux souterraines proviennent de la dissolution et lessivage des terrains salifères. [11].

Les eaux trop riches en chlorures sont laxatives et corrosives [13].

I. 4. 2. 3. Les sulfates

Le soufre se combine avec l'oxygène pour donner l'ion sulfate, celui-ci existe à l'état naturel dans certains minéraux tel le gypse et la baryte. Sa présence dans des eaux phréatiques invoque une dissolution de gypse ou de pyrite. La concentration des sulfates dans les eaux superficielles suivant les normes de potabilités est généralement de l'ordre de 250mg/l [14].

I. 5. Contexte générale de la zone d'étude

La région d'étude s'inscrit dans le bassin de la Tafna, ce bassin versant de Tafna situé au Nord Ouest du territoire algérien, s'étend en grande partie dans la Wilaya de Tlemcen recoupant 37 communes et une partie du pays Marocain pour une superficie totale de 7245Km² [15].

I. 6. Situation géographique de la zone d'étude

Le bassin versant de la Tafna, s'étend sur la totalité de la wilaya de Tlemcen sur une superficie de 7245 km². Il est subdivisé en trois grandes parties :

- Partie orientale avec comme principaux affluents (l'oued Isser et l'oued Sikkak).
- Partie occidentale comprenant la Haute Tafna (Oued Sebdou et Oued Khemis) et l'Oued Mouilah.
- Partie septentrionale : qui débute pratiquement du village Tafna et s'étend jusqu'à la plage de Rachgoun, embouchure de la Tafna sur la mer. Les oueds Boukiou, Boumessaoud et Zitoun sont les principaux affluents de cette partie [16].

I.7. 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 années60, les détecteurs continus ont permis le passage de la chromatographie à basse pression à la chromatographie à haute pression, ou à haute performance (HPLC) [17].

Tableau I.1 : Histoire de l'échange ionique et de la chromatographie ionique en résultant

| | | | |
|-----------|---|--|-----------|
| 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 | Echangeurs ioniques macroporeux | Corte, Meyer, Kunin entre autres | |
| 1959 | Principes de base de compréhension théorique | Helferich | |
| 1967-70 | Echangeurs d'ions pelliculaires | Horvath, Kirkland | |
| 1975 | Chromatographie par exclusion d'ions avec détection conductimétrique à l'aide d'un « stripper » | Small, Stevens, Baumann | |
| 1979 | Détection conductimétrique sans « stripper » | Gjerder, Fritz, Schmuckler | |
| 1976-80 | Chromatographie ionique par paire d'ions | Waters, Bidlingmeier, Horvath entre autres | |

Le terme « chromatographie ionique » fut introduit en 1975 avec l'apparition de la détection conductimétrique en combinaison avec une réduction de conductivité chimique, par Small, Stevens et Bauman ; cette expression fut pendant longtemps utilisée à des fins de marketing. Entre temps, le terme abrégé chromatographie ionique s'est établi en tant que terme général pour les méthodes de la chromatographie par échange ionique, par exclusion ionique et par paire d'ions, à l'intérieur de la chromatographie liquide haute performance (HPLC) [18].

Le terme chromatographie ionique inclue tous les modes de séparation d'espèces ioniques à l'intérieur de l'HPLC avec détection en ligne et est ainsi largement indépendant des limites posées par les appareillages [19].

Grâce à l'importante sélection de colonnes de séparation, de systèmes d'élution et de détecteurs, la CI est devenue la méthode de choix. En effet, il n'existe que peu de procédés de séparation des anions. En outre, ceux-ci ne sont que peu adaptés à une application pratique. Les procédés gravimétriques et volumétriques sont limités par leur sensibilité et leur sélectivité. Même les développements fulgurants de la chromatographie gazeuse à partir de 1965 n'ont pas apporté les avantages ses comptés pour les anions, parce que les ions non

volatils doivent tout d'abord être dérivés et que la sensibilité n'est pas suffisante pour assouvir les exigences actuelles de l'analyse des traces [20].

Pour l'analyse des cations, il existe des alternatives performantes à la CI, basées sur la spectrométrie atomique, telles que l'ICP-AES/MS. Contrairement à l'analyse des anions, l'analyse chromatographique des cations n'est donc pas nécessairement la méthode idéale. La chromatographie de cations possède ce pendant un certain intérêt dans le domaine de l'analyse des alcalins et alcalino-terreux, par exemple pour la détermination de l'azote-ammonium, dans le domaine de l'analyse des eaux potables. Lors de la spéciation de composés ioniques, la CI en combinaison avec des détecteurs élémentaires spécifiques est indispensable.

I.8 Bases théoriques de la chromatographie

I.8.1 : Classification et terminologie de la chromatographie

La chromatographie est un procédé physico-chimique permettant la séparation de substances en mélange. L'effet de séparation est basé sur la distribution de ces substances entre une phase stationnaire et une phase mobile qui se dirige dans une direction définie [21]. Les différentes techniques de la chromatographie sont organisées selon l'état physique de ces deux phases :

Une autre différenciation entre les méthodes chromatographiques peut être faite suivant les procédés de base intervenant pendant la séparation, tels qu'adsorption ou distribution, ou bien selon le type de technique utilisée (sur colonne ou plane) [22].

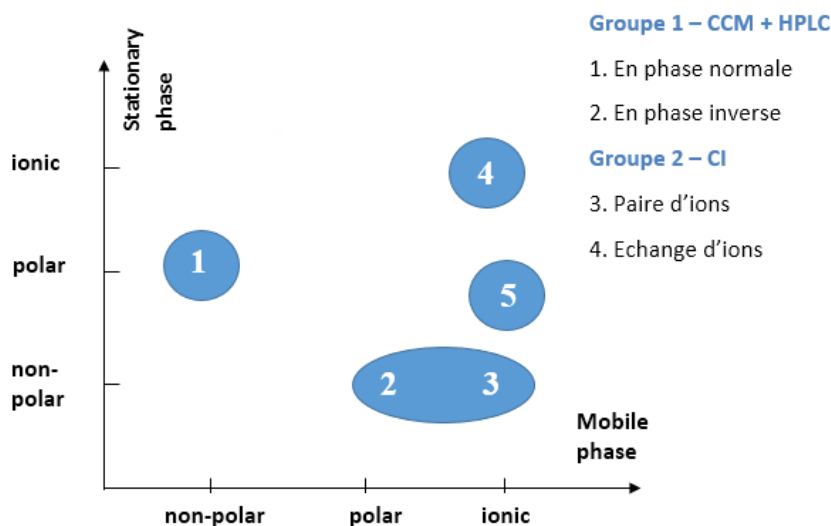


Figure I.1: Répartition des méthodes chromatographiques selon l'état physique des phases mobiles et stationnaires.

➤ Paramètres de rétention

Si on prend en considération un mélange de substances et que l'on impose à ce mélange une séparation chromatographique, on observe pour chaque composé un équilibre de distribution entre la phase mobile et la phase stationnaire. Une séparation de substances n'est alors réalisée avec succès que lorsque les coefficients de distribution D des composés diffèrent suffisamment les uns des autres. D est défini comme le rapport des concentrations d'une substance A dans la phase stationnaire (index S) et la phase mobile (index M) :

$$D_A = \frac{[A]_S}{[A]_M} \quad (1)$$

Il en résulte que les substances possédant un coefficient de distribution D élevé sont plus long temps retenues que celles possédant une faible valeur de D . Le processus de séparation chromatographique est schématisé sous la forme d'un chromatogramme, représentant le signal du détecteur en fonction du volume d'élution de la phase mobile ou du temps. Le chromatogramme correspond ainsi à un profil de concentration ou de masse en fonction du temps. Le signal du détecteur doit être proportionnel à la concentration d'un analyte en fin de processus de séparation [23].

Le temps de résidence ou temps de rétention brut t_R d'une substance sur la phase stationnaire est obtenu, comme représenté dans l'équation 2, en additionnant le temps de rétention net t_S (correspondant au temps de résidence réel pendant le processus de séparation) et le temps de passage de la phase mobile sans interaction, le temps mort t_M .

$$t_R = t_S + t_M \quad (2)$$

À cause de la formation de chemins préférentiels, de la diffusion des composés ou d'irrégularités pendant l'installation de l'équilibre entre phase mobile et phase stationnaire, il est possible que des particules passent la phase stationnaire plus rapidement ou plus lentement qu'escompté, par rapport au temps de rétention net t_S . C'est la raison pour laquelle un chromatogramme n'est pas seulement composé de signaux bien pointus mais, dans le cas idéal, de pics gaussiens (voir figure I.2).

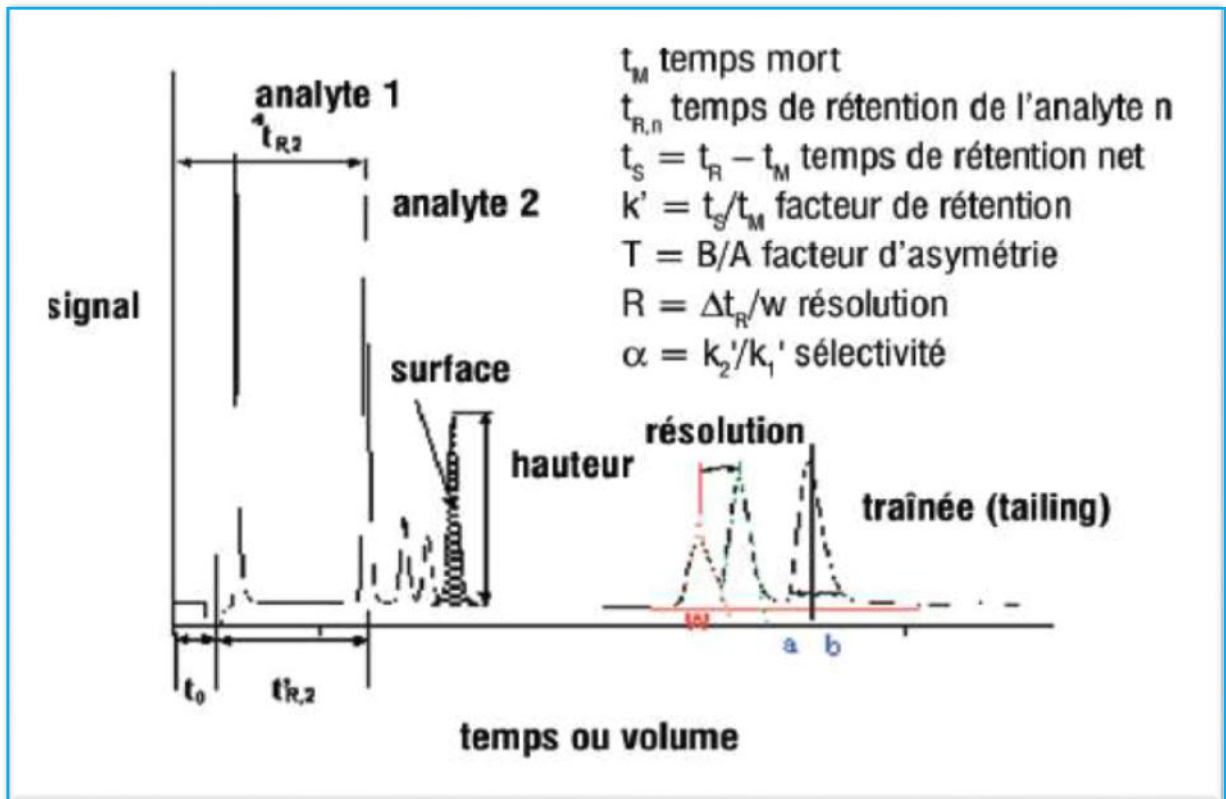


Figure I. 2 : Chromatogramme d'élution d'une séparation de chromatographie ionique avec schématisation des grandeurs principales.

Les processus de diffusion prennent une importance plus particulière sur la phase stationnaire lorsque le temps de résidence augmente. C'est pourquoi on observe un élargissement du pic lorsque le temps de rétention de la substance augmente. Ce phénomène est par ailleurs caractéristique de tout procédé chromatographique.

Comme mentionné plus haut, un pic de chromatogramme ressemble, dans le cas idéal, à une distribution selon Gauss (figure I.3).

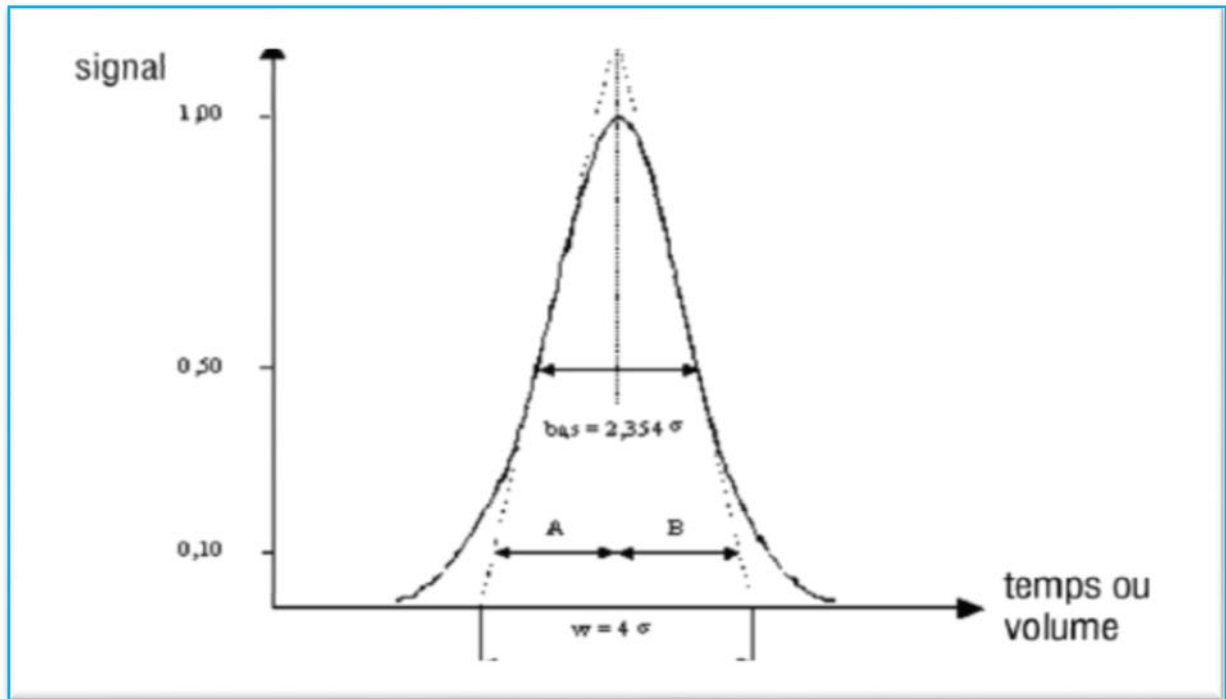


Figure I.3: Distribution selon Gauss avec représentation des grandeurs principales.

La largeur du pic à mi-hauteur, notée $b_{0,5}$ correspond à 2,354 fois l'écart-type de la distribution. La largeur de base w est définie comme la distance obtenue entre les deux points d'intersection des tangentes aux points d'inflexion (à la montée et à la descente) avec l'axe x.

Cette largeur égale quatre fois l'écart-type de la fonction de Gauss. Ces deux grandeurs sont essentielles pour évaluer l'efficacité d'une colonne de séparation chromatographique et peuvent être utilisées pour le calcul du nombre de plateaux, dans le cas de pic gaussiens.

Les pics non idéaux peuvent être décrits à l'aide de ce qu'on appelle le facteur d'asymétrie T . Ce dernier est défini comme le rapport entre les distances A et B entre les verticales centrales et les pentes de distribution à 10% de la hauteur (voir figures I.2 et I.3) et peut être calculé de la façon suivante :

$$T = \frac{B}{A} \quad (3)$$

Pour les pics de Gauss, $T = 1$ car le pic est parfaitement symétrique. Les déviations vers des valeurs T supérieures à 1 sont appelées «tailing» et celles vers des valeurs inférieures sont dénommées «fronting». En pratique, il est préférable d'obtenir des facteurs d'asymétrie T entre 0,9 et 1,1.

➤ **Facteur de rétention, sélectivité et résolution**

Comme le temps de rétention brut t_R dépend fortement des conditions chromatographiques, il n'est caractéristique d'une substance que lorsque ces conditions sont bien définies. Dans ce cas, il est ensuite utilisable pour une identification qualitative. C'est la raison pour laquelle on introduit une grandeur sans unité, le facteur de rétention k' , qui permet de s'affranchir des conditions chromatographiques. Il permet de quantifier le temps de parcours total du composé par rapport au temps passé en contact avec la phase stationnaire [23].

D'un point de vue mathématique, le facteur de rétention est défini comme le produit du coefficient de distribution D avec le rapport des volumes V_S/V_M de la phase stationnaire et la phase mobile.

Le facteur de rétention peut également être exprimé par le rapport entre temps de rétention net t_S et temps mort t_M . Un dernier mode de calcul utilise la longueur L du chemin de séparation et la vitesse u de la phase mobile (équation 4).

$$K' = D \cdot \frac{V_S}{V_M} = \frac{t_S}{t_M} = \frac{u \cdot t_R}{L} - 1 \quad (4)$$

Pour des valeurs faibles de k' , une substance est éluée peu de temps après le temps mort, ou dans un volume faiblement supérieur au volume mort du système de chromatographie. La séparation est alors inefficace. Si la valeur de k' est très grande, la séparation est correcte mais le temps de résidence sur le chemin de séparation est très important, ce qui entraîne un élargissement du pic. En pratique, le facteur de rétention devrait se trouver entre 2 et 5.

Deux analytes sont suffisamment séparés lorsque leurs facteurs de rétention diffèrent suffisamment les uns des autres. La sélectivité α , dénommé également facteur de séparation relatif, donne une information quant au pouvoir de séparation de deux substances et est défini de la manière suivante :

$$\alpha = \frac{t_{R2} - t_M}{t_{R1} - t_M} = \frac{t_{S2}}{t_{S1}} = \frac{K'_2}{K'_1} \quad K'_2 > K'_1 \quad (5)$$

S'il s'avère impossible de séparer deux substances, on a $\alpha = 1$ et on obtient une coélution. Plus α est grand, meilleure est la séparation. Cependant, la durée de séparation augmente également lorsque α augmente ; c'est la raison pour laquelle, en pratique, on essaie de se rapprocher le plus possible d'une sélectivité α de l'ordre de 1,5 [24].

La sélectivité ne donne aucune information quant à la qualité d'un processus de séparation. La résolution R prend en considération non seulement les positions relatives des pics les uns

par rapport aux autres, mais également leurs largeurs à mi-hauteur, $b_{0,5}$ ainsi que leurs largeurs de base w , comme l'indique l'équation 6.

$$R = \frac{t_{R2} - t_{R1}}{\frac{(w_1 + w_2)}{2}} = \frac{2 \cdot \Delta t_R}{w_1 + w_2} = 1,177 \cdot \frac{t_{R2} - t_{R1}}{b_{(0,5)1} + b_{(0,5)2}} \quad (6)$$

Si la différence des temps de rétention de deux pics est grande par rapport à leurs largeurs de base, ou leurs largeurs à mi-hauteur, on obtient alors une haute résolution. En supposant une symétrie de pic idéale, il est encore possible d'identifier deux substances lorsque $R = 0,5$.

Pour des séparations qualitatives, il est préférable d'avoir $R = 1$ (séparation 4σ), pour une quantification, il est préférable d'avoir une résolution variant de $R = 1,2$ à $1,5$ [24]. Des résolutions de l'ordre de $R \geq 2$ (séparation 8σ) ne sont pas souhaitables, car elles impliquent des temps d'analyse très longs.

I.9 Principes de base de la chromatographie ionique (CI)

I.9.1 : Terminologie et position à l'intérieur de la CL

La chromatographie est un procédé physicochimique qui permet la séparation des constituants d'un mélange. La séparation repose sur la distribution des solutés entre deux phases non miscibles : une phase stationnaire contenue dans une colonne sous forme d'un solide finement divisé et une phase mobile qui traverse cette colonne et entraîne l'échantillon contenant le mélange à analyser [25].

La chromatographie par échange ionique ou chromatographie ionique (CI) représente un sous-groupe de l'HPLC mais elle possède des particularités notables principalement au niveau de la séparation et des modes de détection. Selon l'IUPAC, la chromatographie par échange ionique est définie de la manière suivante [23] :

«La séparation en chromatographie par échange ionique est basée sur les différences d'affinité d'échange ionique des différents analytes. Lorsque des ions inorganiques doivent être séparés et détectés à l'aide d'un détecteur de conductivité ou par détection UV indirecte, on appelle cela de la chromatographie ionique».

La chromatographie ionique est une technique analytique qui permet l'analyse quantitative (par séparation des espèces ioniques d'un mélange) et qualitative des espèces ioniques présentes dans un échantillon liquide. Le principe de la technique est simple : la colonne est composée d'une résine d'échangeur d'ions chargée soit positivement (pour séparer les anions) soit négativement (pour séparer les cations). Les espèces chargées de l'échantillon

introduites dans la phase mobile sont échangées avec l'ion mobile de la phase stationnaire (résine). La différence de la force d'interaction ion-résine pour chaque espèce ionique conduit à la séparation des constituants du mélange à analyser [26].

Pour la phase stationnaire, plus l'affinité est faible et plus l'ion sera rapidement élué. On obtient ainsi le classement par ordre d'éluion croissant suivant [27] :

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

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

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 pair 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 [28].

I.9.2. L'échange ionique

La chromatographie par échange ionique (CI) est basée sur une réaction chimique se déroulant de manière stœchiométrique entre les ions d'une solution et une matière solide quelconque portant des groupes fonctionnels et ayant la propriété de fixer des ions grâce à des forces électrostatiques. Dans la chromatographie ionique cationique, les groupes fonctionnels sont, dans le cas le plus simple, des groupes d'acide sulfoniques et dans la chromatographie ionique anionique, des groupes ammonium quaternaires. En principe, il est possible que des ions chargés identiquement puissent être échangés de façon réversible entre les deux phases.

Les processus d'échange ionique atteignent alors un état d'équilibre. L'affinité des ions concernés avec les groupes fonctionnels de la phase stationnaire va imposer le côté dans lequel l'équilibre va prendre place. La figure I.4 montre schématiquement les processus ayant lieu lors de l'échange de cations et d'anions. Les ions analytes, qui sont en concurrence avec les ions éluants E, sont dénommés par la lettre A [29].

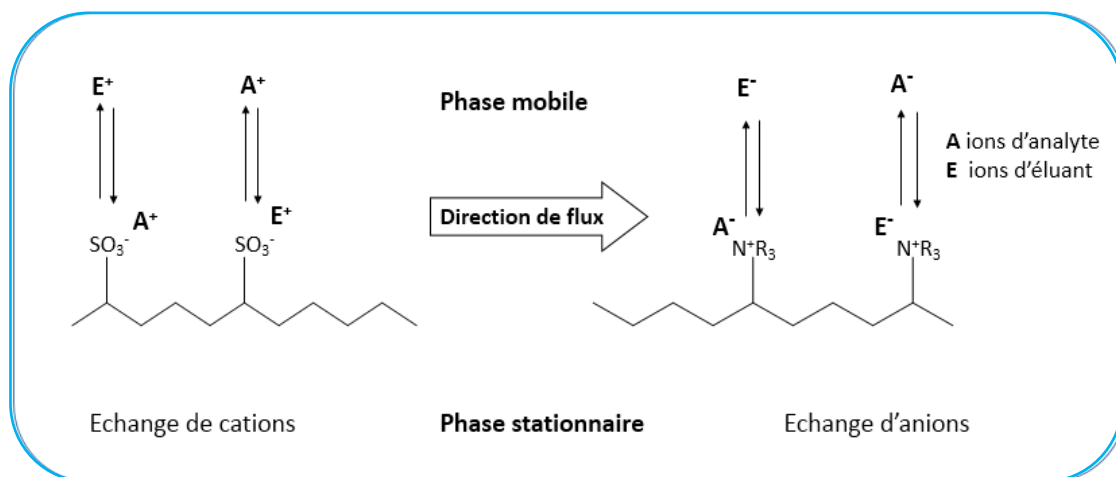


Figure I. 4 : Représentation schématique du processus d'échange ionique dans la chromatographie ionique. A gauche : échange de cations, à droite : échange d'anions

I.9.3. La formation de paires d'ions

La chromatographie par paire d'ions permet de séparer les mêmes analytes que la chromatographie par échange d'ions. Le mécanisme de séparation est cependant totalement différent. Les matériaux à phase inverse complètement apolaires, connus de la chromatographie par distribution, sont utilisés comme phases stationnaires.

Un réactif de pair d'ions constitué de tensioactifs anioniques ou cationiques (sels tétra alkyle ammonium ou acides n-alkyle sulfoniques) est ajouté à l'éluant.

Les réactifs à formation de paire d'ions forment avec les ions analytes de charge opposée une paire d'ions non chargée, qui peut être retenue sur la phase stationnaire grâce à des interactions hydrophobes. En raison des constantes de formation des paires d'ions et de leur adsorption plus ou moins forte, il est possible d'effectuer une séparation. La figure I.5 montre de manière simplifiée un modèle statique d'échange ionique, où l'on considère que c'est seulement après une adsorption du réactif à formation de paire d'ions sur la phase stationnaire qu'une interaction avec l'analyte a lieu [29].

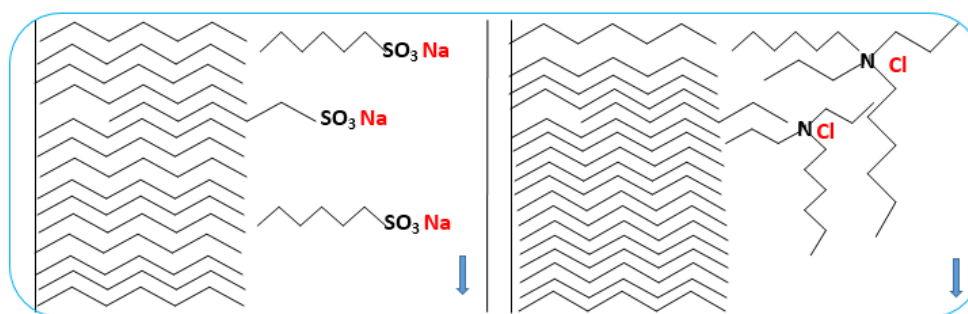


Figure I.5 : Représentation schématique du modèle d'échange ionique statique en chromatographie par paire d'ions (IPC). Le principe de séparation est valable aussi bien pour les anions que pour les cations

I.9.4 L'exclusion ionique

La chromatographie par exclusion ionique (en anglais : IEC, Ion Exclusion Chromatography) permet avant tout la séparation d'acides ou de bases faibles [29]. L'IEC joue un rôle important lors de la détermination d'acides faibles tels que les acides carboxyliques, les hydrures de carbone, les phénols ou les acides aminés. La figure I.6 montre le principe de séparation de l'IEC, avec l'exemple d'un acide carboxylique R-COOH [30].

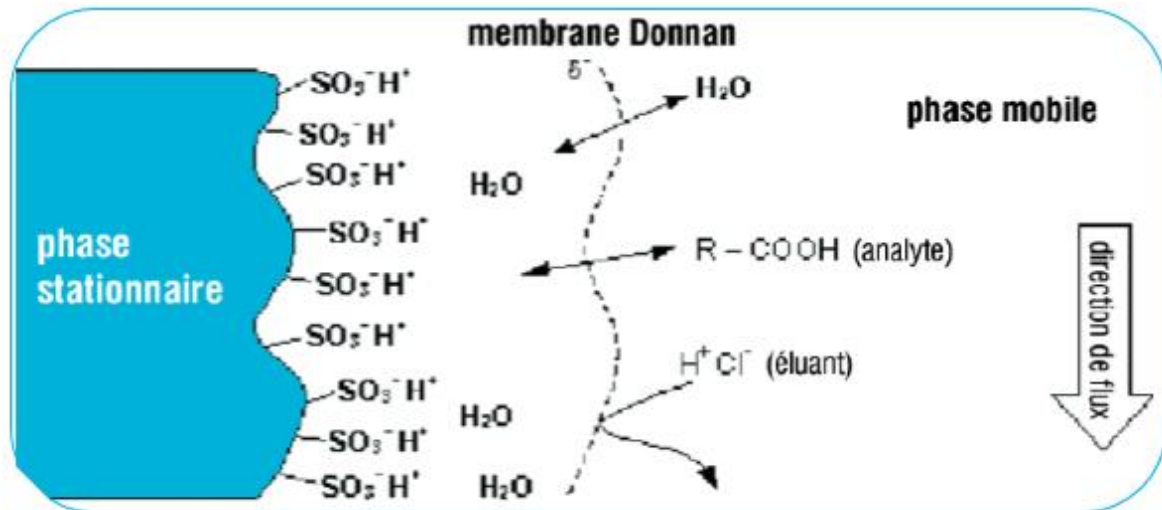


Figure I.6 : L'exclusion selon Donnan comme principe de séparation dans la chromatographie par exclusion ionique (IEC)

I. 10 Appareillage

La figure I.7 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 suppresseur élimine les ions de l'éluant et la détection se fait avec un conductimètre. En fin, les résultats seront affichés sous forme d'un chromatogramme [31].

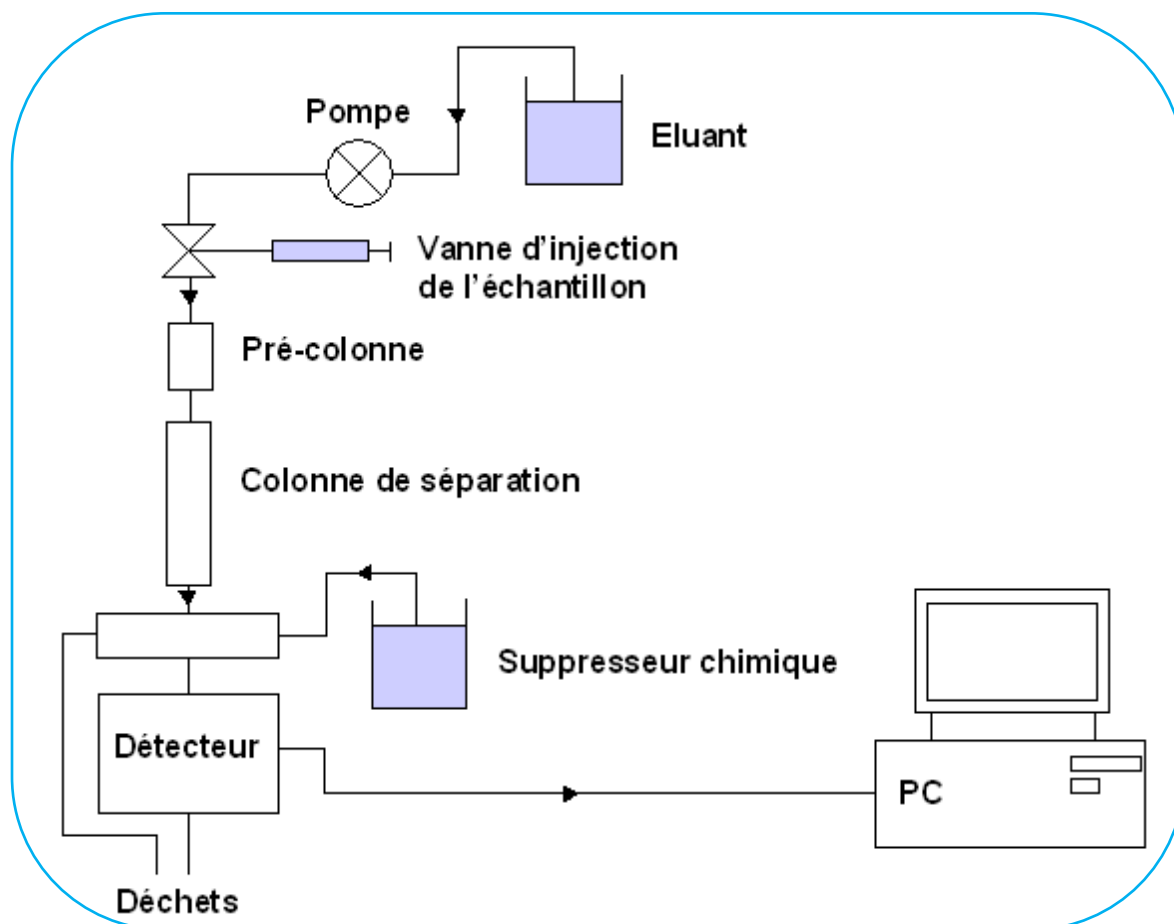


Figure I.7 : Schéma de fonctionnement d'un appareil CI (Dionex DX 100)

I. 11. Méthodes de détection électrochimiques [32, 33]

I. 11.1. 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.

I. 11.2. 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 sison 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.

I. 11.3. 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 C I [32].

I.12. 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 [34] :

- Gels de silice
- Zéolithes
- Résines polymères modifiées organiquement

- Sels inorganiques
- Verre
- Oxydes métalliques (par exemple Al_2O_3)
- Dérivés de cellulose

I.13 Eluant 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'élution 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 [34] :

- Compatibilité avec la méthode de détection

- Nature chimique et concentration de l'ion éluant
- Valeur pH
- Capacité tampon
- Teneur en solvant organique

CHAPITRE 11

MATERIELS ET

METHODES

II.1 Choix des stations de prélèvement :

Deux campagnes d'échantillonnages ont été réalisées sur les stations qui ont été choisies au niveau des puits et des sources ; pendant l'hiver plus précisément durant le mois de mars 2018 ;

Les points d'eau ont été choisis de manière à avoir une image d'ensemble de la nappe phréatique de la plio-quaternaire exploitée dans la région. Nous avons effectué au total vingt prélèvements pour l'analyse physico-chimique des eaux répartis comme suit : dix prélèvements des eaux des puits en date de 10/03/2018 et dix prélèvements des eaux des sources en date de 17/03/2018.

Les points de prélèvements ainsi que les caractéristiques des puits prospectés sont représentés dans les figures II.1, II.2a et II. 2b et dans le tableau II.1.

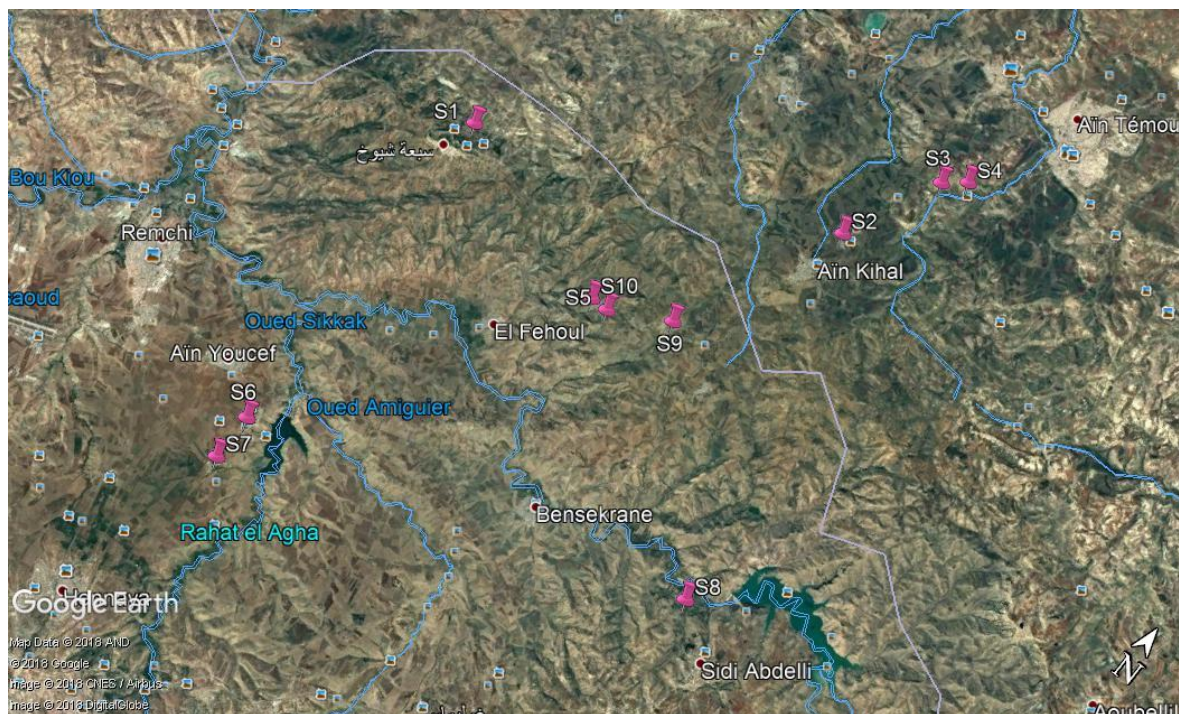


Figure II.1 : Carte de répartition des points d'eau des sources échantillonnés

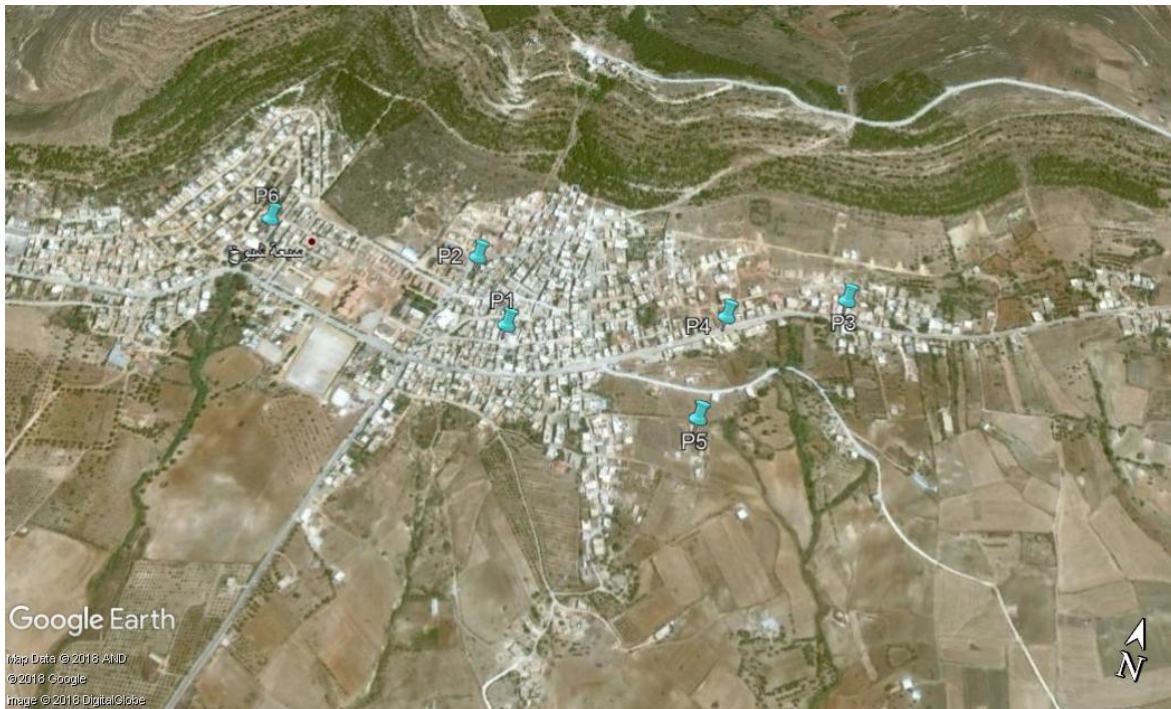


Figure II.2.a : Carte de répartition des points d'eau de quelques puits échantillonnés



Figure II.2.b : Carte de répartition des points d'eau de quelques puits échantillonnés

Tableau II.1 : Quelques caractéristiques des puits prospectés

| Les caractères Les puits | Profondeur (m) | Niveaux statique (m) | Localisation |
|-----------------------------|-------------------|-------------------------|--------------|
| Puit 1 | 38 | 15 | Maison |
| Puit 2 | 25 | 8.5 | Maison |
| Puit 3 | 25 | 6 | Maison |
| Puit 4 | 15 | 11 | Champ |
| Puit 5 | 22 | 4 | Champ |
| Puit 6 | 26 | 7.5 | Maison |
| Puit 7 | 30 | 22 | Maison |
| Puit 8 | 35 | 19 | Maison |
| Puit 9 | 80 | 62 | Champ |
| Puit 10 | 60 | 49 | Champ |

II .2. Echantillonnage :

Le prélèvement d'un échantillon d'eau est une opération délicate à laquelle le plus grand soin doit être apporté. Il conditionne les résultats analytiques et l'interprétation qui en sera donnée. L'échantillon doit être homogène, représentatif et obtenu sans modifier les caractéristiques physicochimiques de l'eau (gaz dissous, matières en suspension, etc.) [35].

Ces prélèvements sont manuels, Lorsqu'il s'agit d'un puits, l'échantillon est pris directement à la tête du puits ; Les échantillons sont prélevés dans des flacons en plastique (PET) de 0.5 L de capacité préalablement nettoyées avec soin et rincées in situ avec l'eau de prise.

L'échantillon doit toujours être parfaitement identifié et porter le code de la station, la date, et aussi la profondeur et le niveau aquifère pour les puits.

II .2.1. Préparation des échantillons :

La préparation des échantillons est une étape nécessaire dans une méthode d'analyse. Elle regroupe tous les procédés nécessaires par lesquels un élément chimique est mis sous une forme favorable à son analyse.

Le traitement des échantillons occupe en général une grande partie de la durée totale d'analyse et contribue pour une large part à son coût final d'analyse.

La préparation des échantillons a pour but :

- l'élimination des éléments pouvant gêner pendant l'analyse [36] ;
- la dissolution d'analytes liés à des éléments solides

- l'enrichissement sélectif et l'isolement des traces de substances intéressantes pour l'analyse.

La qualité de l'eau pour la préparation a une influence directe sur la qualité des résultats chromatographiques. Une moindre qualité de l'eau risque d'endommager l'appareillage et les colonnes de séparation. L'eau déminéralisée utilisée devrait avoir une résistivité supérieure à 18 M Ω cm et être libre de particules. C'est la raison pour laquelle il est vivement conseillé de la filtrer à 0,45 μ m.

II.2.2 Filtration

Bien que la chromatographie ionique soit utilisée pour le contrôle de la qualité de différentes eaux ultra pures [37], elle doit, elle-même, disposer d'une eau ultra pure pour garantir une performance optimale. Cette eau ultra pure est utilisée pour préparer des solutions standards, des solutions témoins (blancs) et des éluants tout comme pour des éventuelles dilutions. Selon des expériences, 60% de tous les problèmes rencontrés en chromatographie ionique trouvent une explication dans la mauvaise qualité de cette eau [38], Ces problèmes sont causés par des impuretés et peuvent conduire aux symptômes suivants :

- la perturbation de pics authentiques dans le chromatogramme
- l'apparition de pics supplémentaires
- la diminution de la sensibilité du système
- la contamination et l'obstruction de la colonne de séparation

Tous ces problèmes ont une grande influence sur les résultats d'analyse.

Différentes techniques de filtration sont mises au point dont chacune est destinée à la séparation de particules de tailles déterminées. A cet effet, des filtres à membrane avec des diamètres de pores allant de 0,22 μ m à 0,45 μ m sont recommandés en chromatographie ionique [39].

II.3 Méthodes analytiques

Nous avons effectué les analyses physico-chimiques des échantillons d'eaux au sein du laboratoire de Chimie Analytique et d'Electrochimie, et la chromatographie ionique est l'objet de cette étude. L'appareil utilisé est un chromatographe ionique de marque METROHM, Model **881 Compact IC Pro** (figure II.3) comprend les éléments suivants :

- Colonne de séparation
- 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.3 : chromatographie ionique model (881 Compact IC pro)



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

Tableau II.2 : paramètres de la colonne échangeuse d'anions et de cations

| | |
|-------------------------|---|
| 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 à 12 |
| Gamme de température | 20 à 60°C |

II.3.1 Mise au point de la méthode

Il est nécessaire avant de valider une méthode d'optimiser les conditions d'analyse, en faisant varier le débit, la température, en modifiant la nature ainsi que la concentration de l'éluant, en optimisant le choix de la colonne. On peut ainsi minimiser le temps de l'analyse, fixé par le temps du dernier composé élué, tout en préservant une bonne résolution pour que la méthode reste spécifique, c'est-à-dire qu'elle produise une réponse uniquement pour l'analyte d'intérêt.

La résolution de la méthode est le pouvoir de séparation des composés, elle est quantifiable par exemple par le rapport $R = d/m$, où d est la distance séparant les sommets des 2 pics, et m la moyenne des largeurs à la base des pics. Si on considère des pics rapprochés, par exemple les pics du phosphate et du sulfate, il apparaît qu'une résolution $R = 1,12$ n'est pas suffisante, mais qu'avec une résolution supérieure à 2, les pics sont bien résolus. La figure II.6 montre la différence entre une bonne résolution et une résolution incorrecte due à la dégradation des performances de la colonne avec le temps [40].

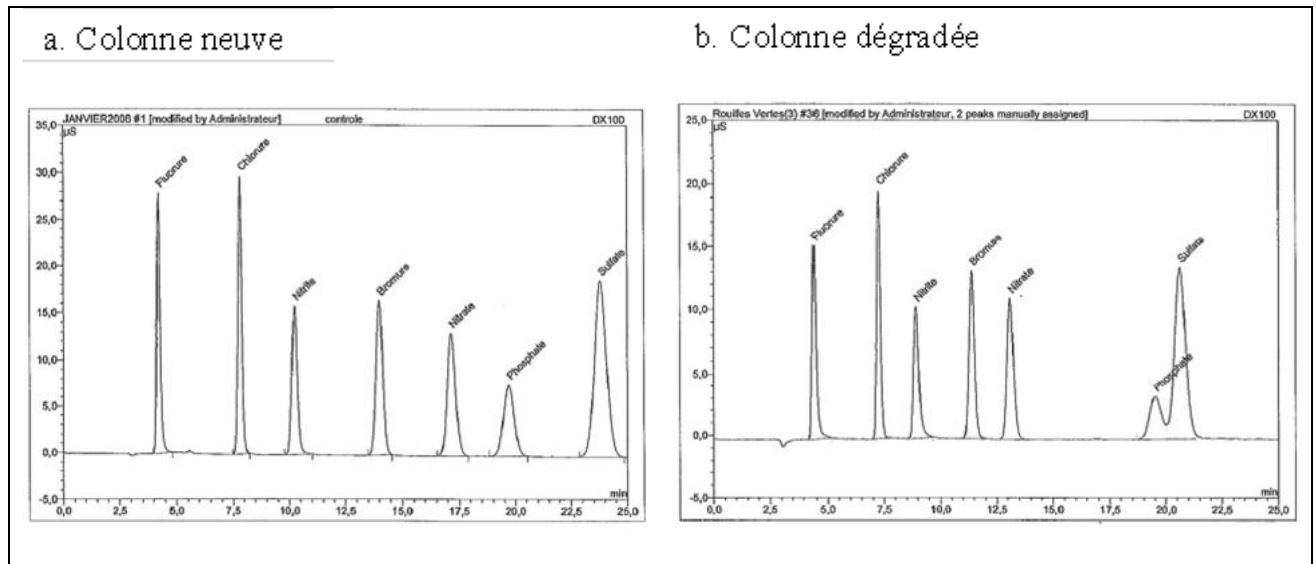


Figure II.4 : dégradation des performances d'une colonne de chromatographie ionique.

II.3.2 Réactifs et instruments de mesure

II.3.2.1 Instruments de mesure

- Les analyses ont été réalisées sur la colonne Metrosep A Supp 4 - 250/4.0 (6.1006.430):
- Dispositif pour la préparation des solutions :
 - Appareil de la production d'eau ultra-pure.
 - Bain à ultrasons.
 - Balance analytique électronique.
 - Agitateur magnétique avec barreaux aimantés.
 - Membrane de filtration de porosité 0,45 µm.
 - Bécher de 1000 mL.
 - Fioles jaugées de 1000 et 2000 mL.
 - Micropipettes de 500 et 1000 µL.
- L'eau utilisée pour la préparation des éluants et des solutions étalons est ultra-pure 18MΩ.
- Réactifs utilisés dans la préparation des éluants :
 - Carbonate de sodium, Na_2CO_3 (CAS n°144-55-8)
 - Bicarbonate de sodium, NaHCO_3 (CAS n°144-55-8)

- Les solutions standards ont été préparées à partir des étalons commerciaux à concentration 1g/L de marque fluka analyticol.

II.3.3 Préparation des solutions :

✓ Préparation des éluants :

- Solution d'éluant de carbonate de sodium **1,8mmol/L** et de bicarbonate de sodium **1,7 mmol/L**: Dans une fiole jaugée de 2 L, on dissout 0,3815g de Na₂CO₃ et 0,28563g de NaHCO₃ dans l'eau ultra-pure, puis on complète jusqu'au trait de jauge.

✓ Préparation des solutions étalons :

Les solutions étalons : standard 1, standard 2, standard 3, standard 4, standard 5 ont été préparées par dilution à partir des solutions commerciales de 1000 mg/l précédentes. Les concentrations finales sont regroupées dans les tableaux suivants :

Tableau II.3. Les concentrations des solutions étalons utilisées pour déterminer les temps de rétention des anions.

| Solution étalon | [F ⁻] (mg/L) | [Cl ⁻] (mg/L) | [NO ₃ ⁻] (mg/L) | [SO ₃ ²⁻] (mg/L) |
|-----------------|--------------------------|---------------------------|--|---|
| Standard 1 | 1,000 | 1,000 | 1,000 | 1,000 |
| Standard 2 | 2,000 | 2,000 | 2,000 | 2,000 |
| Standard 3 | 10,034 | 9,996 | 9,996 | 10,001 |
| Standard 4 | 19,844 | 20,020 | 20,095 | 20,073 |
| Standard 5 | 49,201 | 50,146 | 50,006 | 49,963 |

- Les solutions étalons préparées ont été injectées en tête de colonne à la moyenne d'une vanne d'injection.

Les courbes d'étalonnage (figure II.5) sont tracées à partir des surfaces des pics et les concentrations des solutions étalons.

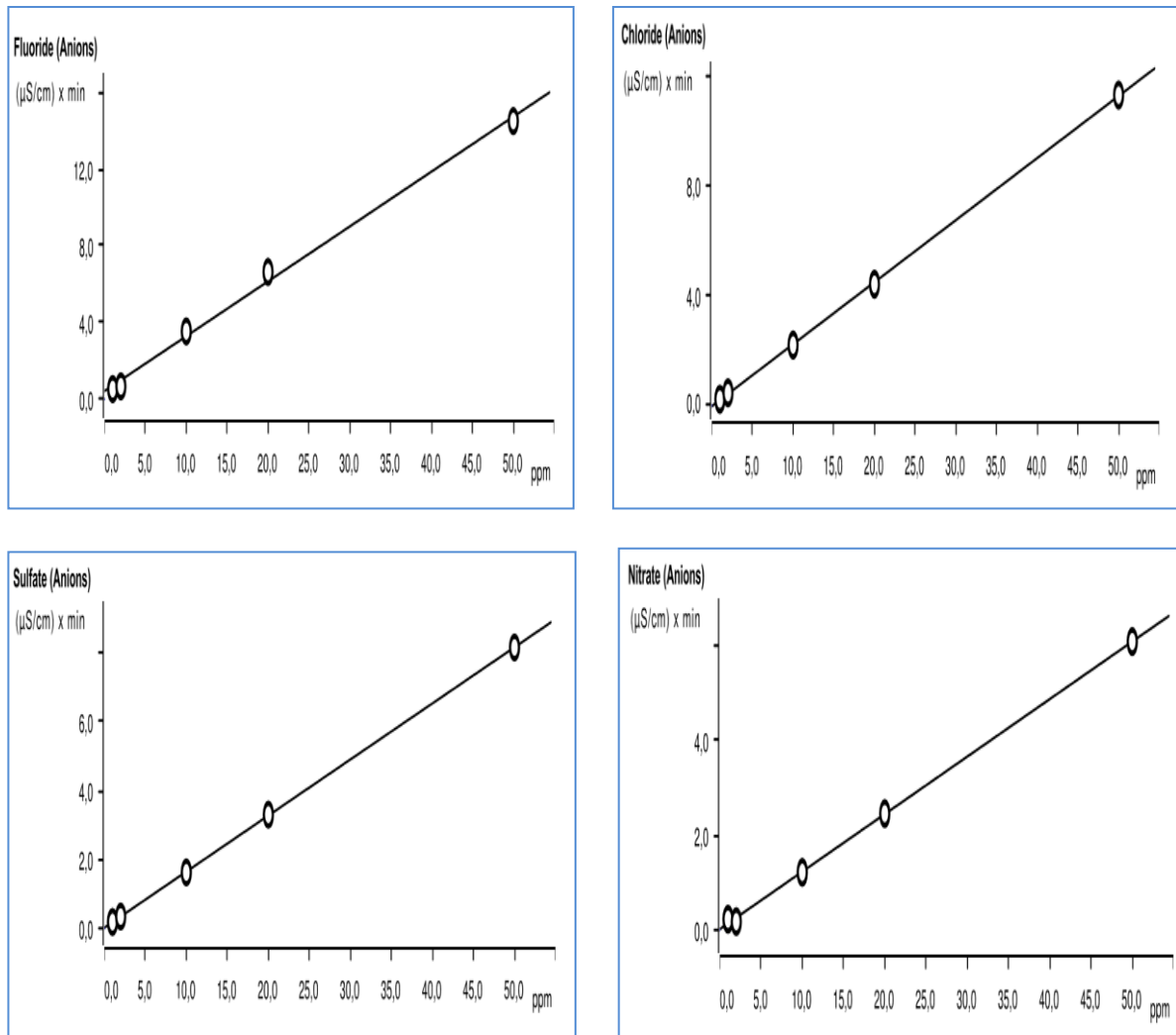


Figure II.5 : Courbes D'étalonnage Des Anions

Tableau II.4 : quelques informations sur les courbes d'étalonnage des anions

| Anion | Fonction | Coefficient de variation | Coefficient de corrélation |
|-------------|---------------------------------|--------------------------|----------------------------|
| F^- | $A = 0,426270 + 0,0143061.Q$ | 7.835949 % | 0.9981 |
| Cl^- | $A = - 0,0271614 + 0,0143061.Q$ | 1.530251 % | 0.9999 |
| NO_3^- | $A = 0,0147679 + 6,07983E-3.Q$ | 3.473344 % | 0.9997 |
| SO_4^{2-} | $A = 0,0112892 + 8,15094E-3.Q$ | 0.744623 % | 0.9999 |

Toutes les courbes d'étalonnage présentent une bonne linéarité (coefficient de corrélation est supérieur à 0,997).

CHAPITRE III

RESULTATS ET

DISCUSSION

III.1 Résultats de l'analyse d'échantillons d'eaux :

Vu le nombre important d'échantillons (20 échantillons) et pour ne pas encombrer le manuscrit en figures nous avons jugé utile de présenter un seul exemple de chromatogramme (figure III.1) avec le rapport d'analyse (tableau III.1) du puit 1.

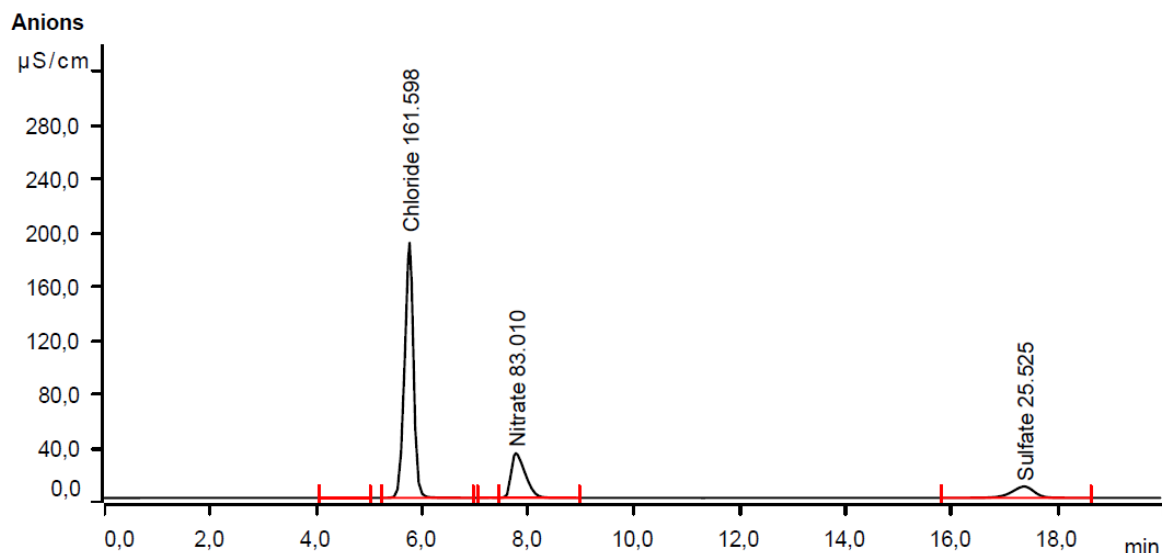


Figure III.1 : Chromatogramme de l'analyse de l'eau du puit 1

Tableau III.1 : Rapport d'analyse de l'eau du puit 1

| | Temps de rétention min | Surface ($\mu\text{S/cm}$) x min | Hauteur $\mu\text{S/cm}$ | Concentration ppm |
|----------|---------------------------|---------------------------------------|-----------------------------|----------------------|
| Chloride | 5.762 | 36.4505 | 189.664 | 161.598 |
| Nitrate | 7.768 | 10.1044 | 33.057 | 83.010 |
| Sulfate | 17.363 | 4.1651 | 8.418 | 25.525 |

La figure III. 1 présente le profil d'élution obtenu avec une colonne échangeuse d'anions. L'ordre d'élution des anions est le suivant : chlorure, nitrate et l'ion sulfate. On remarque que les anions les moins lourds sont élués avant les plus lourds et ceux à charge simple avant ceux à charge double. Cela est dû au fait que les petits anions sont plus hydratés en solution aqueuse (l'eau) et donc moins liés aux groupements fonctionnels ionisés (groupements ammonium quaternaires) de la phase stationnaire. Ainsi, plus la charge de l'anion est faible, moins il y'aura d'interactions avec la phase stationnaire. Par conséquent, l'anion sera moins en moins retenu dans la phase stationnaire.

Le tableau ci-dessous, présente les valeurs des concentrations des ions analysés au niveau des sources et puits étudiées :

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

| | [NO ₃ ⁻] (mg/L) | [Cl ⁻] (mg/L) | [SO ₃ ²⁻] (mg/L) |
|-------------------|--|---------------------------|---|
| Source 1 | 6.3 | 80.43 | 10.41 |
| Source 2 | 19.62 | 8.1 | 8.55 |
| Source 3 | 30.63 | 28.6 | 17.79 |
| Source 4 | 41.28 | 20.36 | 15.94 |
| Source 5 | 48.6 | 139.6 | 79.95 |
| Source 6 | 148.8 | 121.9 | 61.05 |
| Source 7 | 127.8 | 143.6 | 65.4 |
| Source 8 | 7.2 | 17.19 | 5.87 |
| Source 9 | 161.88 | 76.42 | 25.24 |
| Source 10 | 138.6 | 156.2 | 65.1 |
| Normes OMS | 50mg/L | 250mg/L | 500mg/L |

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

| | [NO ₃ ⁻] (mg/L) | [Cl ⁻] (mg/L) | [SO ₃ ²⁻] (mg/L) |
|-------------------|--|---------------------------|---|
| Puit 1 | 83 | 161.60 | 25.35 |
| Puit 2 | 36.23 | 87.34 | 95 |
| Puit 3 | 16.49 | 47.25 | 14.61 |
| Puit 4 | 63.35 | 95.5 | 18.79 |
| Puit 5 | 112.42 | 184.95 | 52.55 |
| Puit 6 | 30.96 | 292.53 | 82 |
| Puit 7 | 0.1 | 73.80 | 2.1 |
| Puit 8 | 34.14 | 89.72 | 21.35 |
| Puit 9 | 5.21 | 11.95 | 3.63 |
| Puit 10 | 18.94 | 34.95 | 24.23 |
| Normes OMS | 50mg/L | 250mg/L | 500mg/L |

Afin de déterminer le caractère hydrochimique des eaux souterraines et des eaux de surfaces, les analyses chimiques des eaux ont été effectuées en différents points de prélèvements sous diverses formes.

III.1.1- Les Nitrates

Les nitrates sont présents dans l'eau par lessivage des produits azotés dans le sol, par décomposition des matières organiques ou des engrais de synthèse ou naturels [41]. Dans le domaine aquatique, l'azote existe sous forme moléculaire (N_2) ou ionisée : Nitrates (NO_3^-), Nitrites (NO_2^-) et ammonium (NH_4^+) ainsi que sous forme organique dissoute ou particulaire (protéine, acides aminés, urée, etc.). Ces différentes formes de l'azote sont en perpétuelle évolution. Elles passent de l'une à l'autre par des processus physico-chimique et surtout biochimique. Les nitrates ne représentent qu'une des multiples formes de l'azote présent dans l'eau, tout en constituant, en général, la forme la plus abondante de l'azote minéral. L'histogramme des teneurs en nitrates (figure III.2) montre une légère variation de ces teneurs qui oscillent entre 6.3 mg/L (sources S1) et 48.6 mg /L (sources S5), mais qui restent inférieures à la valeur admissible par les normes OMS (50mg/L). De ce fait, les eaux étudiées ne sont pas sujette à un risque de pollution par les nitrates.

Par contre les sources (S6, S7, S9, S10) ont révélé que des teneurs en nitrates varient entre 127.8 et 161.88 mg/L. Ces valeurs sont au-dessus des normes fixées par l'OMS.

Cette analyse a montré que la nappe de cette région est polluée par la matière organique.

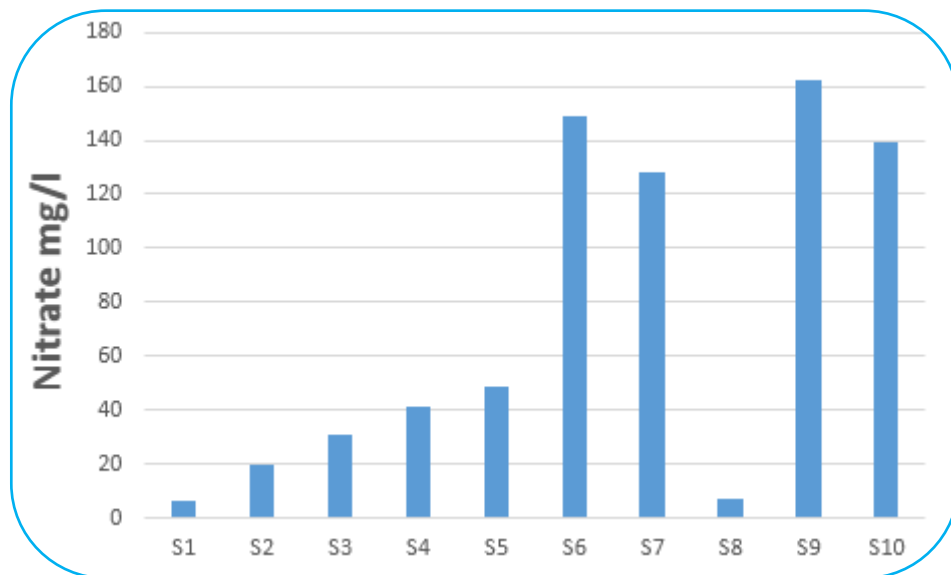


Figure III.2 : Variation spatiale des valeurs des Nitrates dans les sources

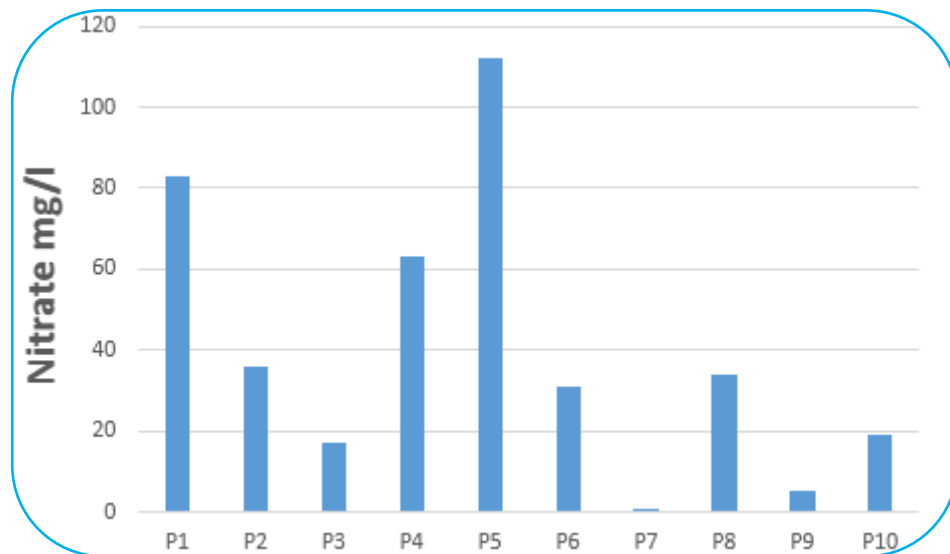


Figure III.3 : Variation spatiale des valeurs des Nitrates dans les puits

III.1.2 Les Sulfates

Les sulfates (SO_4^{2-}) proviennent du ruissellement ou d'infiltration dans les terrains à gypse. Ils résultent également de l'activité de certaines bactéries (chlorothiobactéries, rhodothiobactéries, etc.). Cette activité peut oxyder l'hydrogène sulfuré (H_2S) toxique en sulfate [42]. D'après les résultats des échantillons analysés (figure III.4), les valeurs enregistrées restent inférieures à la valeur guide (250mg/l) de la norme OMS relative à la qualité des eaux destinées à la production de l'eau potable.

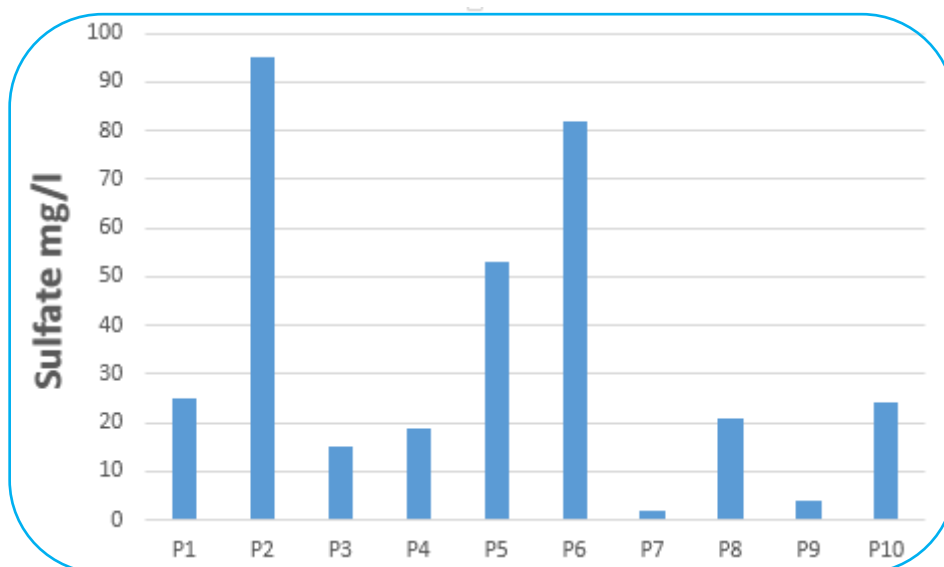


Figure 0III.4 : Variation spatiale des valeurs des Sulfates dans les puits

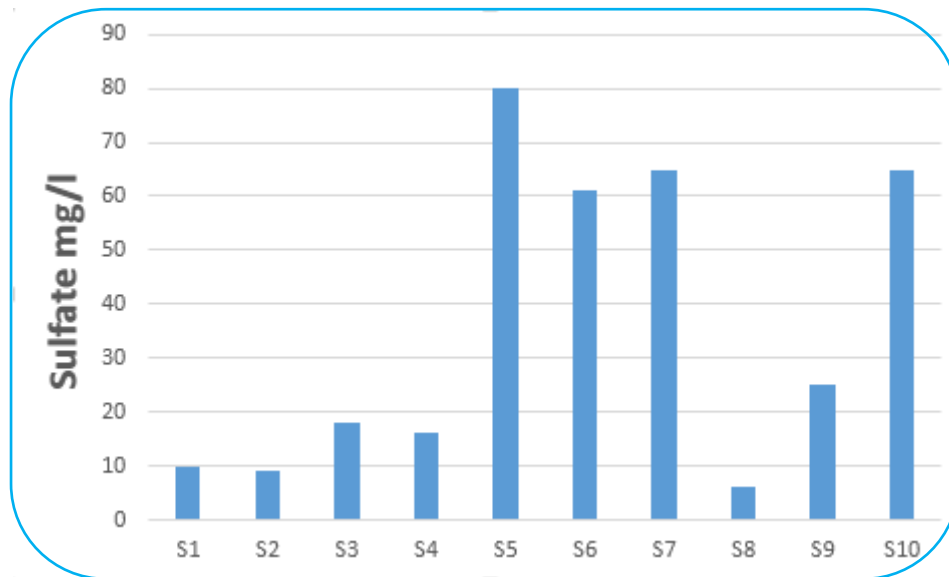


Figure III.5 : Variation spatiale des valeurs des Sulfates dans les sources

III.1.3 Les Chlorures

Les eaux trop riches en chlorures sont laxatives et corrosives [43], La concentration des chlorures dans l'eau dépend aussi du terrain traversé. Sur la base des résultats des analyses effectuées pour les échantillons des eaux, les teneurs en chlorures est de l'ordre de 8.1 mg/l à 156.2 mg/l pour les sources (figure III.6) et de l'ordre de 11.95 mg/l à 292.53 mg/l (figure III.7). Au niveau de la région d'étude, les teneurs en chlorures sont inférieures à 250 mg/l, exceptionnel aux puit 6 Selon les normes OMS relatives à la potabilité des eaux, la qualité de l'eau au niveau de la région d'étude est excellente.

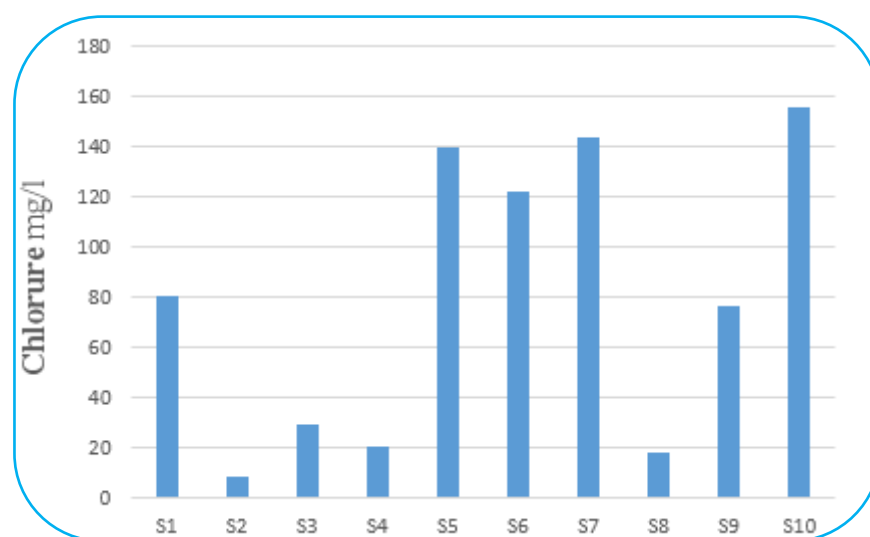


Figure III.6 : Variation spatiale des valeurs des Chlorures dans les sources

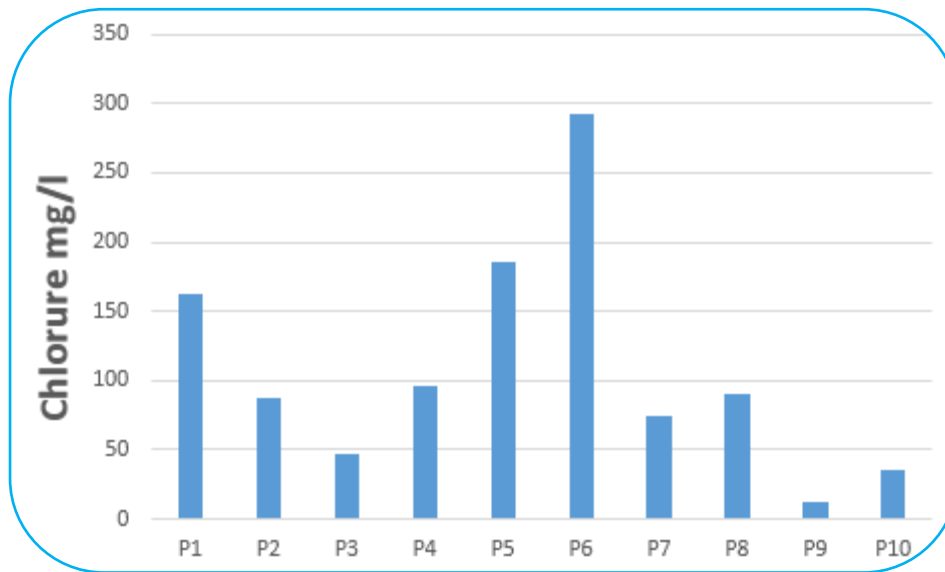


Figure III.7 : Variation spatiale des valeurs des Chlorures dans les puits

Conclusion

L'objectif poursuivi dans ce mémoire était la maîtrise de la technique de chromatographie ionique permettant l'analyse qualitative et quantitative des anions contenus dans l'eau. Pour cela, nous avons utilisé un chromatographe ionique de type 881 Compact IC Pro commercialisé par Metrohm.

L'application de cette technique nous a permis de déterminer la teneur en ions Cl^- , NO_3^- et SO_4^{2-} dans quelques eaux de sources et puits de la région de Tlemcen dans le but de suivre la qualité de potabilités des eaux étudiées.

Les résultats trouvés montrent des fortes teneurs en ions nitrate dans tous les puits et dans la majorité des sources analysées. Ces résultats permettent de conclure que la nappe phréatique de la région étudiée est contaminée par la pollution organique.

Pour éviter la possibilité de tout risque de pollution il est recommandé de maîtriser et gérer certaines sources ponctuelles de pollution qui peuvent être mises en cause:

- ✓ l'existence d'anciennes décharges mal conçues,
- ✓ les fuites au niveau des canalisations d'eaux usées,
- ✓ certains rejets industriels,
- ✓ certaines installations d'élevage ne garantissant pas un stockage correct des lisiers,
- ✓ l'absence fréquente d'unités de dénitrification au niveau des stations d'épuration,

- ✓ une charge importante en nitrates des eaux de surface qui peuvent communiquer avec les nappes.

L'agriculture est également responsable d'une pollution diffuse qui peut se révéler très néfaste.

RESUME

Le principal objectif de cette étude est un diagnostic de la qualité d'eaux souterraines de la région de Tlemcen. L'analyse de la qualité physico-chimique a porté sur 20 échantillons prélevés de puits et de sources de différentes nappes aquifères exploitées dans la région, utilisées pour la consommation humaine. Les résultats obtenus ont montré que l'eau de source montre une légère variation de ces teneurs en nitrate, et les puits ont des teneurs en nitrate au-dessus des normes fixées par l'OMS (50 mg/l).

L'étude des paramètres de pollution a mis en évidence qu'il y avait un excès dans la concentration des nitrates. Cela peut probablement être dû à la proximité de terres agricoles. À cet effet, l'évaluation continue de la qualité de l'eau est impérative et un traitement pour réduire la détérioration de la qualité des eaux et éliminer les problèmes de santé peut s'avérer nécessaire.

Mots clés : chromatographie ionique, eaux souterraines, qualité physico-chimique, l'Organisation Mondiale de la Santé.

ABSTRACT

The main objective of this study is a diagnosis of groundwater quality in the region of the river. The analysis of physico-chemical quality was carried out on 20 samples taken from wells and sources of different aquifers exploited in the region, used for human consumption. The results obtained showed that the source water shows a slight variation in these nitrate levels, and the wells have nitrate levels above the WHO standards (50 mg/l).

The study of the pollution parameters showed that there was an excess in the concentration of nitrates. This can probably be due to the proximity of farmland. To this end, the continuous assessment of water quality is imperative and treatment to reduce the deterioration in water quality and eliminate health problems may be necessary.

Key words : ionic chromatography, groundwater, physico-chemical quality, World Health Organization.

ملخص

الهدف الرئيسي من هذه الدراسة هو تشخيص نوعية المياه الجوفية في منطقة النهر. واجرئ تحليل لنوعيه المواد الكيميائية علي 20 عينه مأخوذه من ابار ومصادر طبقات مياه جوفيه مختلفه مستغله في المنطقة وتستخدم في الاستهلاك البشري. وأظهرت النتائج التي تم الحصول عليها ان مصدر المياه يظهر تباينا طفيفا في مستويات النترات ولاحظنا وان مستويات النترات اعلي من معايير منظمه الصحة الاقليميّه (50 ملغم/ل (5)

وأظهرت دراسة بارامترات التلوث ان هناك فائضا في تركيز نترات. وربما يرجع ذلك إلى قرب الأراضي الزراعية. وتحقيقا لهذه الغاية ، فان التقييم المستمر لنوعيه المياه أمر حتمي والعلاج للحد من تدهور نوعية المياه والقضاء علي المشاكل الصحية قد يكون ضروريا.

الكلمات الرئيسية: كروموجيا فيا الايونات, المياه الجوفية, الجودة الكيميائية-فيزيائية, منظمه الصحة العالمية

Références

- [1] **GIBERT J., MATHIEU J. et FOURNIER F., 2004.** Life In the Subsurface (PASCALIS) : overview and main results. Dans J. Gibert, 'editeur, Proceedings on symposium on World Subterranean Biodiversity, France. University Claude Bernard Lyon 1.
- [2] **ISSARTEL J., RENAULT D et VOITURNON Y., 2007b.** Metabolic responses to cold in subterranean crustaceans. Journal of Experimental Biology, 208:2923–2929, 2007b.
- [3] **FRIOUA S,** LOCALISATION ET CARACTERISATION DES ZONES SOURCES DE POLLUTION DES RESSOURCES EN EAU DE LA VILLE DE BISKRA A L'AIDE DE S.I.G , Mémoire de master Sciences de L'Eau et de L'Environnement , Université Mohamed Khider – Biskra,p13, Année 2014.
- [4] **BENAISSA A ,** Optimisation des conditions opératoires de l'extraction de La(III), Cd(II) et Pb(II) par les résines Lewatit TP 207, 214 et 260 .thèse de Doctorat, Université de Tlemcen, p 1 ,Année 2017.
- [5] <http://www.environnement.gouv.fr/rhon> : Les eaux souterraines (Mai 2013)
- [6] **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.
- [7] **GRAINI L., 2011.** Contrôle de la pollution de l'eau par méthode acousto-optique. Thèse de magister. Université de Setif, p 106.
- [8] **BAZIZ N., 2008.** Etude sur la qualité de l'eau potable et risque potentiels sur la sante cas de la ville de Batna. Mémoire magister. Université de Batna, p 154.
- [9] **FRIOUA S,** LOCALISATION ET CARACTERISATION DES ZONES SOURCES DE POLLUTION DES RESSOURCES EN EAU DE LA VILLE DE BISKRA A L'AIDE DE S.I.G , Mémoire de master Sciences de L'Eau et de L'Environnement , Université Mohamed Khider – Biskra, p30, Année 2014
- [10] Mémoire de fin d'étude (VERS L'ETABLISSEMENT DES PERIMETRES DE PROTECTION DES CAPTAGES D'EAUX SOUTERRAINES DESTINEES A L'A.E.P. DE LA VILLE DE BISKRA) université Mohamed khider Biskra 2011.
- [11] **RODIER J., 2009.** L'analyse de l'eau, Eaux naturelles, Eaux résiduelles, Eaux de mer, Edition Dunod 9ème édition, Paris, p 1526.

- [12] **SANTE CANADA, 1992.** Le nitrate et le nitrite. Consulté en janvier 2006 sur le site:http://www.hc-sc.gc.ca/ewh-semt/alt_formats/hecs-sesc/pdf/pubs/water-eau/doc-supappui/nitrate_nitrite/nitrate_nitrite_f.pdf
- [13] **TARIK A., 2005.** Qualité physico-chimique de l'eau de boisson et la solubilité de certains médicaments utilisés chez la volaille dans certaines Région du Maroc. Thèse de doctorat vétérinaire IAV Hassan II. Rabat. Maroc, p 183.
- [14] **MEYBECK M., KUUSISTO E., MAKELA A., MALKKI E., 1996.** A practical guide to the design and implementation of fresh water quality studies and monitoring programme, E & F.N. Spon, Water quality Monitoring. In : J. Bartram, R. Balance, London. 9-34.
- [15] **BEMMOUSAT A., 2012.** Mobilisation et protection des ressources en eau : Impact de l'activité agricole sur la qualité des eaux souterraines à travers le bassin de la Tafna .Thèse de Magister. Département d'hydraulique. . Université de Tlemcen, p 11
- [16] **BOUANANI A., 2004.** Hydrologie, transport solide et modélisation : Etude de quelques sous-bassin de la Tafna. Thèse de doctorat. Es-Sciences. Université de Tlemcen, p 250.
- [17] **H. SMALL, T. S. STEVENS, w. c. Bauman, (1975) 1801, anal. chem 47.**
- [18] **H. Small, T. S. Stevens, W. C. Bauman, Anal. Chem. 47 (1975) 1801.**
- [19] **J. S. Fritz, D. T. Gjerde, Ion Chromatography, 3rd ed., Wiley-VCH, Weinheim, 2000.**
- [20] **G. Schwedt, Chromatographische Methoden in der Anorganischen Analytik, 1. Aufl.(1980), Dr. Alfred Hüthig Verlag, Heidelberg.**
- [21] International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC), Pure & Appl. Chem. 65 (1993), 819.
- [22] **G. Schwedt, Chromatographische Trennmethode, 3. Aufl. (1994), Thieme Verlag, Stuttgart.**
- [23] **H. Engelhardt, L. Rohrschneider, Deutsche chromatographische Grundbegriffe zur IUPAC-Nomenklatur (1998), Universität Saarbrücken.**
- [24] **V. R. Meyer, Praxis der Hochleistungsflüssigchromatographie, 5. Aufl. (1988), Diesterweg Verlag, Frankfurt/Main.**
- [25] **HACHEMAOUI B, Qualité physico-chimique de l'eau dessalée et traitée par la station de dessalement de l'eau de mer de souk tлата -teneurs en bore, nitrites, nitrates et métaux lourds .Mémoire de master . Université de Tlemcen, p 37, Année 2014.**
- [26] **Minir M, Etude d'élimination de trois herbicides : Atrazine, Sulcotrione et Mésotrione, en milieu aqueux par les procédés électrochimiques d'oxydation avancée . Thèse de doctorat. Université paris-est, p 73, Année 2012**

- [27] **OUNNAS S**, Détermination des ions Nitrates et Nitrites par chromatographie ionique dans les eaux de boissons de la wilaya de Tlemcen, Mémoire de Master, université de Tlemcen, Année 2017
- [28] **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.
- [29] **J. Weiss**, Ionenchromatographie, 2. Aufl. (1991), Verlag Chemie, Weinheim.
- [30] **P. R. Haddad, P. E. Jackson**, Ion Chromatography – Principles and Applications, 1st ed. (1990), J. Chromatogr. Library Vol. 46, Elsevier, Amsterdam.
- [31] **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.
- [32] **SAIDI OUSSAMA ABDERRAHMANE**, Mémoire de Master en chimie, "Contribution à l'analyse de quelques eaux minérales et de puits par chromatographie ionique", Juin 2015.
- [33] **CHEIKH MOUSSA NDIAYE**, Thèse de Doctorat 3ème cycle-en Sciences de l'environnement, Juin 1998, Université Cheikh Antadiop de Dakar.
- [34] **P. R. Haddad, P. E. Jackson**, ion chromatography, principles and applications, j. chromatogr. library, vol. 46, Elsevier, amsterdam 1st ed, (1990).
- [35] **RODIER J., BAZIN C., BROUTIN J. P., CHAMBON P., CHAMPSAUR H., RODI L.**, 2005. L'analyse de l'eau, eaux naturelles, eaux résiduaires, eau de mer, chimie, physico-chimie, microbiologie, biologie, interprétation des résultats. Ed. Dunod, Paris, p 1384.
- [36] **SCHWEDT, G.** (1995) - Analytische Chemie. Grundlagen, Methoden und Praxis. Georg Thieme Verlag, Stuttgart-New York, 442 p.
- [37] **NGUYEN, V.D.** (1996) - « Ion chromatographic determination of trace anions and cations in high-purity water ». Fresenius J Anal Chem, na 354, pp. 738 - 741.
- [38] **CROSS, J.** (1996) - « Wasseraufreinigung für die Ionenchromatographie » GIT-Spezial, n02, pp.120 -121.
- [39] **WEISS, J.** (1995) - Ion Chromatography. Second Edition, VCH, Weinheim, ALLEMAGNE, 446 p.
- [40] **Monique Mayor, Guilhem Bourrié** , Application au dosage des anions fluorure, chlorure, nitrite, bromure, nitrate, phosphate et sulfate par chromatographie ionique, Numéro spécial 2010, p 3
- [41] **SAMAKE H.** (2002). Analyse physico-chimique et bactériologique au L.N.S des eaux de consommation de la ville de Bamako durant la période 2000 et 2001, 77p.

[42] HANNAFI .K Haut Commissariat Aux Eaux et Forêt et la Lutte Contre la Désertification (HCEFLCD). (2006). Etude sur la pisciculture au barrage Almassira, CR dar CHAFAAI, Cercle d'ELBROUGE, Province de Settat, 201p.

[43] TARIK A. (2005). - Qualité physico-chimique de l'eau de boisson et la solubilité de certains médicaments utilisés chez la volaille dans certaines Région du Maroc. Thèse pour l'obtention du doctorat vétérinaire IAV Hassan II. Rabat. Maroc, 183p.