

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
République Algérienne Démocratique et Populaire
وزارة التعليم العالي و البحث العلمي
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
جامعة أمحمد بوقرة بومرداس
Université M'hamed Bougara de Boumerdès



Faculté des Sciences - Département de Chimie

Domaine : Science de la matière

Filière : Chimie

Spécialité : Chimie Analytique

Mémoire de projet de fin d'études en vue de l'obtention du Diplôme de Master

Présenté et soutenu par

ZOUBIRI Sabrina Racha

12 Septembre 2021

Thème

«Détermination des ions polyvalents par chromatographie ionique dans les eaux souterraines de la Mitidja Est»

Mme DJEBARI Baya	MCA - FS - UMBB	Présidente
Mme SAADI Souad	MCB - FS - UMBB	Examinatrice
Mme HAMMADOU Souad	MCA - FS - UMBB	Promotrice
Mme KHOUS Dalele	Chercheuse principale - CRNA	Co-promotrice

Année Universitaire : 2020/2021

Remerciements

Avant tout, je remercie Dieu de m'avoir guidé dans la réalisation de ce travail.

Mes remerciements s'adressent également à tous les enseignants de l'université M'hamed Bougara Boumerdes, spécialement Mme HAMMADOU pour son assistance tout au long de mon parcours d'études et de ce travail.

J'adresse également mes remerciements à tout le CRNA, plus particulièrement, Mme KHOUS et Mme CHORFI pour leurs aides durant ma période de stage.

Un grand merci à mes chers parents qui m'ont accompagnée avec patience et amour.

Résumé

Le présent travail a pour objectif l'évaluation de la qualité physico-chimique des eaux souterraines de la région Mitidja-Est. La plaine de la Mitidja connaît une crise grave en termes de pollution de l'air et la contamination des eaux superficielles et souterraines en raison de l'utilisation irrationnelle d'engrais chimiques dans l'agriculture, ainsi que les déchets industriels. Cet apport excessif provoque des pertes de polluants notamment les nitrates vers la nappe et le réseau hydrographique.

De ce fait et afin d'exploiter les eaux souterraines de la Mitidja, quinze points d'eau ont été échantillonnés durant le mois de juin 2021, quatre éléments chimiques ont été analysés par chromatographie ionique : Fluorures, Chlorures, Nitrates et Sulfates. La température de l'eau varie entre 20 °C et 23 °C, le pH est proche de la neutralité et les nitrates NO_3^- auxquels nous nous intéressons le plus varient entre 7.49 et 111.88 mg/L.

Mots clés : Qualité physico-chimique, eaux souterraines, pollution, nitrates.

Abstract

The objective of this work is to assess the physico-chemical quality of groundwater in the Mitidja-East region. The Mitidja plain is experiencing a serious crisis in terms of air pollution and contamination of surface water due to the irrational use of chemical fertilizers in agriculture, as well as industrial waste. This excessive intake causes losses of pollutants, including nitrates, towards the aquifer and the river system. Therefore, in order to exploit the groundwater of Mitidja, fifteen water points were sampled during the month of June 2021, four chemical elements were analyzed by ionic chromatography: Fluorides, Chlorides, Nitrates and Sulfates. The water temperature ranges from 20°C to 23°C, the pH is close to neutrality, and the most thing that we interested in is the nitrates NO_3^- it ranged from 7.49 to 111.88 mg/L.

Key words: Physical-chemical quality, groundwater, pollution, nitrates.

المخلص :

الهدف من هذا العمل هو تقييم الجودة الفيزيائية والكيميائية للمياه الجوفية في المنطقة الشرقية من متيجة. يمر سهل متيجة بأزمة خطيرة من حيث تلوث الهواء وتلوث المياه السطحية والجوفية بسبب الاستخدام المفرط للأسمدة الكيماوية في الزراعة، وكذلك النفايات الصناعية. يتسبب هذا الاستعمال المفرط في تسرب الملوثات، ولا سيما النترات، في منسوب المياه الجوفية والشبكة الهيدروغرافية.

لذلك ومن أجل استغلال المياه الجوفية لميتيجة، تم أخذ عينات من خمسة عشر نقطة مياه خلال شهر جوان 2021، وتم تحليل أربعة عناصر كيميائية بواسطة الكروماتوجرافيا الأيونية: الفلوريدات والكوريدات والنترات والكبريتات. تتراوح درجة حرارة الماء بين 20 درجة مئوية و 23 درجة مئوية، ودرجة الحموضة قريبة من المحايدة وتتراوح نترات NO_3^- التي نهتم بها بين 7.49 و 111.88 مجم / لتر.

الكلمات المفتاحية: الجودة الفيزيائية والكيميائية، المياه الجوفية، التلوث، النترات.

Sommaire

Table des matières

Remerciements.....	
Résumé.....	
Abstract.....	
الملخص.....	
Sommaire.....	
Liste des tableaux.....	
Liste des figures.....	
Liste des graphes.....	
Liste des abréviations.....	
Introduction générale.....	
Synthèse bibliographique.....	3
Chapitre I. Pollution des eaux souterraines de la Mitidja par les nitrates.....	4
1. Généralités sur les eaux.....	3
1.1. Ressources hydriques.....	3
1.2. Pollution des eaux.....	4
2. Les nitrates.....	5
2.1. Cycle de l'azote.....	6
2.2. Les effets des nitrates sur la vie humaine.....	7
2.3. Les effets des nitrates sur l'environnement.....	7
2.4. Source des nitrates dans les eaux souterraines.....	7
3. Cas d'étude de la Mitidja-Est.....	9
3.1. Climat.....	9
3.2. Réseau hydrographique.....	10
3.3. Aspect socio-économique.....	10
3.4. Agriculture.....	10
3.5. Industrie.....	10
4. Pollution des eaux souterraines de la Mitidja-Est.....	10
4.1. Pollution des eaux souterraines de la Mitidja par les nitrates.....	11
Chapitre II. Chromatographie ionique.....	12
1. Chromatographie.....	12
1.1. Généralités.....	12
1.2. Principe.....	13

2.	Chromatographie ionique	13
2.1.	Principe	14
2.1.1.	Échange ionique	16
2.1.2.	Formation de paires d'ions	17
2.1.3.	L'exclusion ionique	17
2.2.	Appareillage	19
2.2.1.	La pompe	20
2.2.2.	Système d'injection	20
2.2.3.	Réservoirs d'éluants	20
2.2.4.	Suppresseur SRS	20
2.2.5.	Les colonnes et les pré-colonnes	21
2.2.6.	Détecteur	21
2.3.	Fonctionnement de l'appareil	21
2.4.	Phases stationnaires en chromatographie ionique	21
2.4.1.	Résine cationique	22
2.4.2.	Résine anionique	23
2.4.3.	Echangeurs ioniques à surface fonctionnelle et échangeurs pelliculaires	23
2.5.	Eluants en chromatographie ionique	24
2.6.	Méthodes de détection	25
2.6.1.	Méthodes de détections électrochimiques	25
2.6.1.1.	Détection conductimétrique	25
2.6.1.2.	Détection ampérométrique	25
2.6.1.3.	Détection potentiométrique	25
2.6.2.	Méthodes de détection spectroscopiques	26
2.6.2.1.	UV-Visible	26
2.6.2.2.	Détecteur à fluorescence	26
2.7.	Analyse qualitative et quantitative	27
2.7.1.	Analyse qualitative	27
2.7.2.	Analyse quantitative	27
2.8.	Domaine d'application	28
2.9.	Avantages de la chromatographie ionique	28
2.9.1.	Rapidité	29
2.9.2.	Sensibilité	29
2.9.3.	Sélectivité	29

2.9.4.	Détection simultanée	30
2.9.5.	Stabilité des colonnes de séparation.....	30
2.10.	Inconvénients	30
3.	Paramètres caractéristiques de la chromatographie	31
3.1.	Temps de rétention.....	31
3.2.	Le volume de rétention	32
3.3.	Le facteur de capacité k'	32
3.4.	Le coefficient de distribution K	32
3.5.	Le facteur de sélectivité α	33
3.6.	La résolution d'une colonne R	34
3.7.	L'efficacité d'une colonne N	34
	Partie expérimentale	35
	Chapitre III. Matériels et méthodes.....	36
1.	Présentation de lieu de stage.....	35
2.	Zone d'échantillonnage	35
3.	Échantillonnage et localisation des points.....	35
4.	Mesures in-situ	38
4.1.	La température	39
4.2.	Le pH.....	39
4.3.	La conductivité	39
4.4.	L'oxygène dissous	40
4.5.	L'alcalinité.....	41
4.6.	TDS	42
5.	Analyses hydro-chimiques	43
5.1.	Préparation de l'éluant	44
5.1.1.	Dégazage de l'éluant	45
5.1.2.	Filtration de l'éluant	46
5.1.3.	Pressurisation des flacons d'éluants	46
5.2.	Préparation des standards	46
5.3.	Préparation des échantillons.....	47
5.3.1.	Flaconnage et stockage.....	47
5.3.2.	Prétraitement	48
5.3.3.	Dilution.....	48
5.3.4.	Mode opératoire	48

5.4.	Mesure alcalinité au laboratoire	48
5.4.1.	Principe du dosage	49
5.4.2.	Réactifs utilisés	49
5.4.3.	Mode opératoire	49
5.4.4.	Calculs	50
6.	Analyses paramétriques	50
6.1.	Effet du débit	50
6.2.	Effet de la force ionique FI	51
Chapitre IV. Résultats et interprétations.....		52
1.	Résultats et discussions des paramètres physico-chimiques.....	52
1.1.	La température	53
1.2.	Le pH.....	53
1.3.	La conductivité	53
1.4.	L'oxygène dissous	53
1.5.	L'alcalinité.....	53
1.6.	TDS	54
2.	Résultats et discussions des analyses hydro-chimiques.....	54
2.1.	Fluorures (F ⁻)	63
2.2.	Chlorures (Cl ⁻)	63
2.3.	Nitrates (NO ₃ ⁻)	64
2.4.	Sulfates (SO ₄ ²⁻).....	64
2.5.	Bicarbonates (HCO ₃ ⁻).....	64
3.	Résultats mesure de l'alcalinité au laboratoire.....	65
4.	Résultats et interprétations des analyses paramétriques.....	66
4.1.	Effet du débit	66
4.2.	Effet de la force ionique FI	68
CONCLUSION GENERALE.....		70
BIBLIOGRAPHIE		

Liste des tableaux

Tableau I.1 : Propriétés physico-chimiques de l'eau	3
Tableau I.2 : Types de pollution des eaux	5
Tableau I.3 : Exemples de sources des nitrates dans les eaux souterraines	8
Tableau I.4 : Répartition spatiale des nitrates dans la Mitidja	11
Tableau II.1 : Classification des Techniques chromatographiques	13
Tableau II.2 : Histoire de l'échange ionique	14
Tableau II.3 : Caractéristiques des deux types de résines cationiques les plus utilisées	22
Tableau II.4 : Caractéristiques des deux types de résines anioniques les plus	23
Tableau III.1 : Coordonnées géographiques des points d'eau analysés	37
Tableau III.2 : Paramètres mesurés in-situ	38
Tableau III.3 : Classification des eaux d'après leurs pH	39
Tableau III.4 : Les normes des paramètres mesurés in situ fixées par l'OMS	42
Tableau III.5 : Caractéristiques des colonnes utilisées	44
Tableau III.6 : Calibration anionique des standards	47
Tableau IV.1 : Résultats des mesures in-situ	52
Tableau IV.2 : Résultats analyses hydro-chimiques	62
Tableau IV.3 : Normes de potabilité de l'eau fixées par l'OMS [45]	63
Tableau IV.4 : Résultats des mesures de l'alcalinité au laboratoire	65
Tableau IV. 5 : Effet du débit.....	67
Tableau IV. 6 : Effet de la force ionique FI	69

Liste des figures

Figure I.1 : Structure chimique de l'ion nitrate.....	6
Figure I.2 : Cycle de l'azote	6
Figure I.3 : Situation géographique de la Mitidja	9
Figure II.1 : Méthode de découverte de la chromatographie	12
Figure II.2 : Mécanisme échange ionique	15
Figure II.3 : Processus d'échange ionique dans la chromatographie ionique	16
Figure II.4 : Modèle d'échange ionique statique en chromatographie par paire d'ions IPC	17
Figure II.5 : L'exclusion ionique selon Donnan.....	18
Figure II.6 : Suppression automatique avec le supprimeur auto-régénérant des anions	19
Figure II.7 : Schéma des différents constituants d'un chromatographe à échange d'ions	19
Figure II.8 : Les deux positions de la vanne d'injection Rheodyne	20
Figure II.9 : Structure d'échangeurs d'anions à surface fonctionnelle (a) et pelliculaire avec liaison mécanique (b)	24
Figure II.10 : Paramètres caractéristiques d'un chromatogramme.....	31
Figure III.1 : Carte de localisation des points d'échantillonnage.....	36
Figure III.2 : Conductimètre.....	40
Figure III.3 : Oxymètre	41
Figure III.4 : Mesure in-situ de l'alcalinité	41
Figure III.5 : Appareil de mesure des TDS.....	42
Figure III.6 : Chromatogramme à échanges ioniques « Dionex-120 »	43
Figure III.7 : Préparation de l'éluant.....	45
Figure III.8 : Dégazage de l'éluant	45
Figure III.9 : Préparation des standards	47
Figure III.10 : Matériels de mesure de l'alcalinité	49
Figure III.11 : Mode opératoire effet du débit	51
Figure III.12 : Mode opératoire effet de la force ionique	51

Liste des graphes

Graphe I.1 : Répartition des ressources hydriques	4
Graphe II.1 : Droite d'étalonnage	28
Graphe IV.1 : Analyse par chromatographie ionique MJ ₀₁	54
Graphe IV.2 : Analyse par chromatographie ionique MJ ₀₂	55
Graphe IV.3 : Analyse par chromatographie ionique MJ ₀₃	55
Graphe IV.4 : Analyse par chromatographie ionique MJ ₀₄	56
Graphe IV.5 : Analyse par chromatographie ionique MJ ₀₅	56
Graphe IV.6 : Analyse par chromatographie ionique MJ ₀₈	57
Graphe IV.7 : Analyse par chromatographie ionique MJ ₂₀	57
Graphe IV.8 : Analyse par chromatographie ionique MJ ₂₁	58
Graphe IV.9 : Analyse par chromatographie ionique MJ ₂₂	58
Graphe IV.10 : Analyse par chromatographie ionique MJ ₂₃	59
Graphe IV.11 : Analyse par chromatographie ionique MJ ₂₄	59
Graphe IV.12 : Analyse par chromatographie ionique MJ ₂₅	60
Graphe IV.13 : Analyse par chromatographie ionique MJ ₂₆	60
Graphe IV.14 : Analyse par chromatographie ionique MJ ₂₇	61
Graphe IV.15 : Analyse par chromatographie ionique MJ ₃₅	61
Graphe IV.16 : Effet du débit « 1 mL/min »	66
Graphe IV.17 : Effet du débit « 0,7 mL/min »	66
Graphe IV.18 : Effet du débit « 1,3 mL/min »	67
Graphe IV.19 : Effet de la FI « 2 mL NaHCO ₃ avec 7 mL Na ₂ CO ₃ »	68
Graphe IV.20 : Effet de la FI « 1 mL NaHCO ₃ avec 3 mL Na ₂ CO ₃ »	68
Graphe IV.21 : Effet de la FI « 4 mL NaHCO ₃ avec 10 mL Na ₂ CO ₃ »	69

Liste des abréviations

A	Absorbance
AAS	Spectroscopie d'absorption atomique
ALC	Alcalinité
C	Celsius
C	Concentration
CCM	Chromatographie sur couche mince
CI	Chromatographie ionique
CL	Chromatographie liquide
CMA	Concentration maximale admissible
CPG	Chromatographie en phase gazeuse
CRNA	Centre de recherche nucléaire d'Alger
D	Débit
d_p	Diamètre particule
EAC	Exploitation agricole commune
EAI	Exploitation agricole individuelle
f	Facteur de correction
FI	Force ionique
HETP	Height Equivalent to a Theoretical Plate
HPLC	Chromatographie liquide à haute performance
ICP	Spectroscopie à plasma à couple inductif
IEC	Chromatographie d'exclusion ionique
IPC	Chromatographie de paires d'ions
MES	Matières en suspension

MJ

Mitidja

OMS

Organisation mondiale de la santé

P

Pression

PE

Polyéthylène

pH

Potentiel d'hydrogène

Std

Standard

TDS

Total des solides dissous

Introduction générale

La gestion intégrée du potentiel hydrique de l'Algérie représente une approche d'avenir mettant en jeu les notions de mobilisation, d'exploitation et de protection de cette ressource de manière efficace et compétente. Elle prévoit d'une part d'accorder et d'optimiser les différents plans sectoriels relatifs aux eaux, visant à améliorer simultanément leur qualité et leur protection contre les crues dans un bassin hydrographique et aussi contre les agressions générées par l'Homme. D'autre part, elle se préoccupe de l'optimisation à la fois écologique et économique des différents usages de l'eau [1].

Dans le cadre du développement scientifique dans le domaine écologique, nous avons dirigé notre recherche sur les eaux souterraines. Ces dernières constituent le plus grand réservoir d'eau douce mondial renfermant près de 99 % des eaux douces continentales directement mobilisables, elles sont considérées comme un véritable océan souterrain participant au cycle de l'eau [2].

L'intensification des activités industrielles et agricoles ainsi que la surexploitation des nappes d'eaux souterraines sont à l'origine des divers phénomènes de pollution et de la dégradation de la qualité observée [3]. En effet, l'eau souterraine peut être considérée comme polluée dès qu'elle contient des éléments autres que ceux liés à la nature des terrains traversés. Elle peut être aussi qualifiée d'impropre à la consommation, lorsque les concentrations en éléments dissous dépassent les normes maximales admissibles pour la consommation et l'utilisation telles que définies par les pays et les instances internationales dont l'organisation mondiale de la santé OMS.

L'ion nitrate est l'un des contaminants les plus fréquents des eaux souterraines, sa présence dans l'eau est souvent considérée comme un indice révélateur de pollution. Cet élément polluant de l'eau peut avoir plusieurs origines : industrielles, agricoles, urbaine mais ce sont principalement les engrais et autres produits chimiques utilisés en agriculture qui sont incriminés aujourd'hui [3]. En Algérie, plusieurs facteurs peuvent expliquer la situation de stress hydrique : croissance urbaine et démographique, évolution de la demande en eau, etc. C'est pourquoi, il est impératif de préserver de façon durable ces ressources [4], en eaux en surveillant leurs qualités de près, et ce par des méthodes exercées au laboratoire comme la chromatographie ionique tel que nous allons le voir dans ce travail.

L'intérêt majeur de notre étude effectuée au sein du centre de recherche nucléaire d'Alger CRNA, étant d'évaluer la pollution des eaux souterraines de la Mitidja-Est par les nitrates, en réalisant une campagne d'échantillonnage dans cette région. En effet, la plaine de la Mitidja est extrêmement exposée à plusieurs types de pollutions suite à son exploitation anarchique qui a engendré diverses conséquences telles que :

la surexploitation, la minéralisation excessive [5], etc. Ainsi devenue vulnérable à toute sorte de pollutions notamment à celle des nitrates ce qui nous amène à tenter de savoir si les eaux souterraines de la Mitidja Est sont sujettes à une pollution excessive par les nitrates.

Le plan du travail est subdivisé en quatre chapitres :

- Le premier chapitre est basé sur une présentation de la zone d'étude « la plaine de la Mitidja Est » : Situation géographique, Hydro-climatologie, Hydrogéologie, types de pollutions dans la zone d'étude.
- Le deuxième chapitre décrit la méthode d'analyse utilisée : chromatographie par échanges ioniques.
- Le troisième chapitre présente les différents matériels et méthodes utilisés in-situ et au laboratoire.
- Le quatrième chapitre présente une interprétation et une discussion des différents résultats des mesures in-situ et des analyses hydro-chimiques réalisées au niveau du laboratoire du CRNA.

Synthèse bibliographique

**Chapitre I. Pollution des
eaux souterraines de la Mitidja
par les nitrates**

En tant que composé essentiel à la vie, l'eau a une grande importance pour l'homme, c'est pourquoi il est primordial de le préserver d'une façon durable en le protégeant de toute sorte de pollution, notamment à celle des nitrates. Ces derniers sont l'un des plus problématiques des composés chimiques se trouvant dans les eaux souterraines, car ils sont très répandus dans ces sources.

Dans ce chapitre, nous allons aborder en premier lieu quelques généralités sur les eaux, ainsi que leurs types de pollution et enfin comme cas d'étude la pollution des eaux souterraines de la Mitidja-Est par les nitrates.

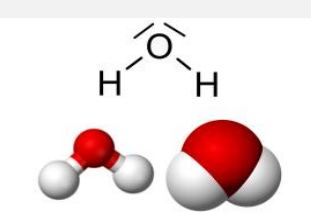
1. Généralités sur les eaux

La terre, vue de l'espace apparaît comme une planète recouverte en grande partie d'eau, ce qui explique son surnom de « planète bleue ». Les océans occupent une superficie à peu près égale à 72% de la surface du globe pour un volume total estimé à 1 400 millions de Km³ et représentent 97% de la masse totale de l'eau dans la biosphère [6].

L'eau à la formule chimique H₂O, est présente sur terre sous trois différents états : Liquide (océans, lacs, rivières, mares, fleuves, ruisseaux, etc.), solide (neige, grêle, glaciers, calottes glaciaires, etc.) et gazeux (vapeur d'eau dans le brouillard et les nuages) [7].

Le tableau I.1 représente quelques propriétés physico-chimiques de la molécule d'eau.

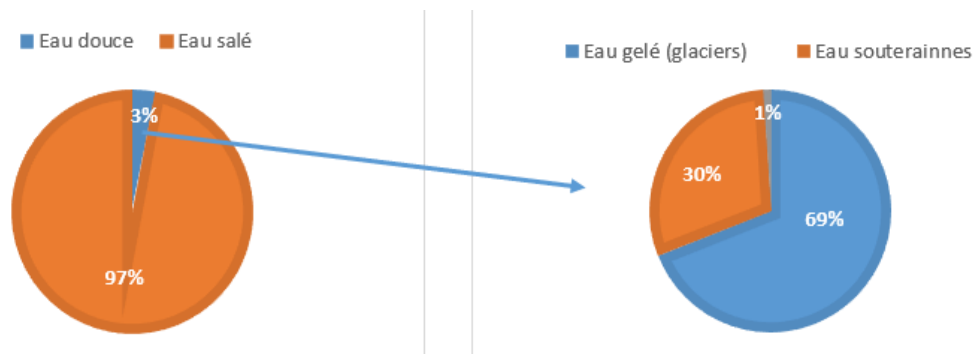
Tableau I.1 : Propriétés physico-chimiques de l'eau [6]

Formule chimique	Molécule	Masse moléculaire	Masse volumique	Point de fusion	Point d'ébullition
H ₂ O		18,0153 g/mol	997 kg/m ³	0 °C	100 °C

1.1. Ressources hydriques

La quasi-totalité de l'eau se trouvant sur terre est salée et se retrouve dans les océans, l'eau douce ne représente en effet qu'environ 3 % de toute l'eau de la planète. De cette faible proportion, environ les deux tiers de cette eau douce se présentent sous forme de glace piégée dans les calottes glaciaires ou les glaciers

continentaux. L'autre tiers occupe les interstices des sous-sols, c'est l'eau souterraine à laquelle nous nous intéressons [8]



Graphique I.1 : Répartition des ressources hydriques

Les eaux souterraines issues des nappes captives et phréatiques sont des ressources en eaux alimentées directement par l'eau de pluie, elles sont exploitées par l'homme pour divers usages avec une composition chimique très variable dépendant de la nature géologique du sol d'où elle provient mais aussi des substances réactives qu'elle aurait pu rencontrer lors de l'écoulement [9].

1.2. Pollution des eaux

La pollution des ressources en eaux se caractérise par la présence de micro-organismes, de substances chimiques ou encore de déchets industriels. Des substances d'origine anthropique ont des conséquences négatives sur les hydro-systèmes et, en retour, sur l'utilisation que l'homme peut en faire : accroissement de la mortalité de certaines espèces, altération de leurs capacités physiologiques, risques accrus pour la santé humaine, détérioration de la qualité des eaux la rendant impropre à certains usages [7].

Tableau I.2 : Types de pollution des eaux [7]

Type de pollution	Nature	Sources
Physique	Rejets de MES, rejets de calories	Eaux usées, industries
Pollution thermique	Rejets d'eau chaude	Centrales thermiques
Pollution radioactive	Radio-isotopes	Installations nucléaires
Chimique	Ammoniac, Nitrates	Effluents domestiques, agricoles, agro-alimentaires, élevages, industries
	Fertilisants (Nitrates et Phosphates)	Agriculture, lessives
	Métaux et métalloïdes (Mercure, Cadmium, Plomb, Aluminium et Arsenic)	Industries, agriculture, pluies acides, combustion
	Organochlorés (PCB, insecticides et solvants)	Industries, agriculture
	Détergents (Agents tensio-actifs)	Industries, effluents domestiques
Pollution microbienne	Bactéries, Champignons	Effluents urbains et d'élevage

2. Les nitrates

Le nitrate de formule chimique NO_3^- et de masse molaire équivalant à 62 g.mol^{-1} , est un composé inorganique indispensables aux écosystèmes, en étant un nutriment de première importance pour la croissance des végétaux et autres organismes autotrophes, car l'azote N est assimilé par ces organismes principalement par sa forme d'ion nitrate, loin devant l'ion ammonium dans la nature.

Pour cette raison, les sels de nitrate comme par exemple le nitrate de potassium KNO_3 , le nitrate de sodium NaNO_3 , le nitrate de calcium $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ou le nitrate d'ammonium NH_4NO_3 , sont utilisés pour la fabrication de fertilisants azotés. Le nitrate est également utilisé pour la composition d'explosifs ou de ciments spéciaux, comme additif et colorant alimentaire, pour la coagulation de latex, dans l'industrie nucléaire et pour le contrôle des odeurs et de la corrosion dans les systèmes hydrauliques [10].

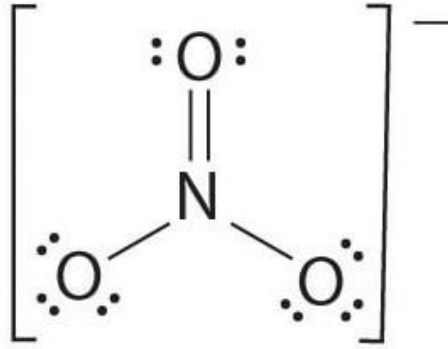


Figure I.1 : Structure chimique de l'ion nitrate [11]

2.1. Cycle de l'azote

La minéralisation de la matière organique présente dans le sol est réalisée par des micro-organismes. En milieu aérobie, c'est-à-dire en contact permanent avec l'atmosphère, c'est le cas de la zone non saturée en milieu poreux mais aussi en milieu karstique, les eaux d'irrigation ou les eaux usées riches en azote organique se transforment en nitrites puis en nitrates en consommant l'oxygène par nitrification [10], selon le diagramme ci-dessous [12] :

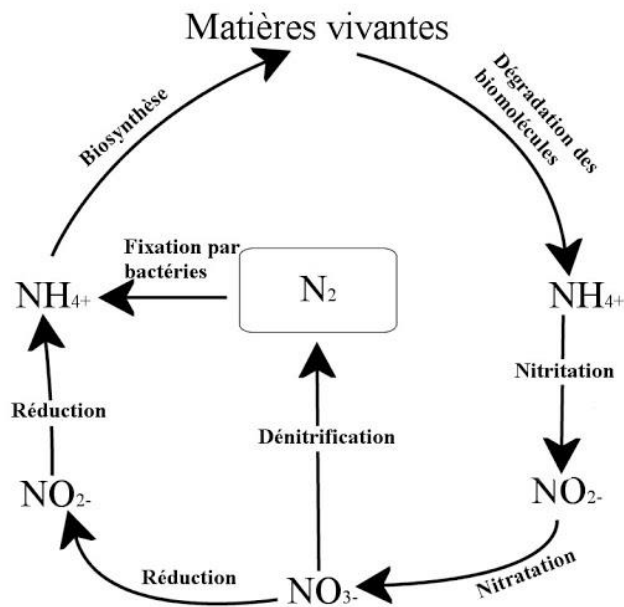


Figure I.2 : Cycle de l'azote [13]

- **La fixation** : correspond au passage de l'azote atmosphérique N_2 en azote combiné sous l'action de certains organismes.
- **L'assimilation** : est la transformation de matière azotée minérale ou organique inerte en matière vivante.
- **L'ammonification** : est la libération d'ammoniaque à partir de matières azotées organiques.
- **La nitrification** : est l'oxydation de l'azote ammoniacal en nitrites par l'intermédiaire de bactéries nitrifiantes.
- **La nitratisation** : est la transformation des nitrites issues de la nitrification en nitrates.
- **La dénitrification** : est la réduction des nitrates en azote gazeux par l'intermédiaire de bactéries dénitrifiantes.

2.2. Les effets des nitrates sur la vie humaine

Les nitrates en eux-mêmes ne sont pas toxiques, bien que leurs transformations en nitrites pourrait potentiellement avoir un impact négatif sur la santé humaine. En effet, la présence des nitrates dans le sang provoquerait des cas de méthémoglobinémie ; résultant d'une oxydation de l'hémoglobine. La formation de méthémoglobine en grande quantité réduit l'oxygénation des cellules, qui peut se manifester par une cyanose ; coloration bleutée de la peau et des muqueuses provoquant l'asphyxie et la mort [14].

2.3. Les effets des nitrates sur l'environnement

La présence des nitrates en grande quantité dans les eaux, provoquerait un développement anormal de certaines catégories de végétaux (algues, plantes aquatiques, etc.), dont la décomposition, en fin de vie, consomme de grandes quantités d'oxygène, conduisant au phénomène d'eutrophisation au détriment des organismes aérobies, en particulier les poissons [10].

2.4. Source des nitrates dans les eaux souterraines

Les sources des nitrates dans les eaux souterraines peuvent être subdivisées en quatre catégories [14] :

- Sources naturelles ;
- Déchets ;
- Agricultures en rangées ;
- Agriculture irriguée.

Le tableau I.3 donne des exemples pour ces quatre catégories, les principales sources comprennent des nitrates provenant de sur-épandage des déchets d'animaux et ceux provenant d'agriculture irriguée suite à la sur-application des engrais contenant de l'azote organique [14].

Chapitre I : Pollution des souterraines de la Mitidja par les nitrates

Les systèmes de fosses septiques et autres sources telles que les décharges peuvent être préoccupantes dans des zones localisées, notamment les produits agrochimiques comprenant à la fois les engrais commerciaux et les pesticides.

Tableau I.3 : Exemples de sources des nitrates dans les eaux souterraines [14]

Sources naturelles	<ul style="list-style-type: none">▪ L'azote géologique qui peut être mobilisé et lessivé dans les eaux souterraines via l'irrigation ;▪ L'azote perdu dans les eaux souterraines survenant des pratiques forestières initiées par l'homme.
Déchets	<ul style="list-style-type: none">▪ Épandage des boues municipales/industrielles ou des effluents liquides sur les terres cultivées, les forêts, parcs, etc.▪ Les déchets d'origine animale provenant de granges et de sites d'entreposage de fumier ;▪ Les déchets d'origine humaine provenant de champs d'épuration, des fosses septiques ou les cuves de rétention non étanches.
Agriculture en rangées	<ul style="list-style-type: none">▪ Application excessive d'engrais résultant d'une absorption inefficace de l'azote par les cultures et minéralisation de l'azote du sol.
Agriculture irriguée	<ul style="list-style-type: none">▪ Amélioration de la lixiviation de l'azote en raison du taux d'application d'engrais excessifs et le taux d'irrigation inefficace pour éliminer les sels afin que les sols ne deviennent pas salins et improductifs.

3. Cas d'étude de la Mitidja-Est

La Mitidja, constitue une vaste plaine alluviale qui s'étire sur une longueur d'environ 100 km suivant une direction ENE-WSW, limitée par les piémonts de l'Atlas Blidéen au sud, la mer méditerranée au nord, à l'est l'oued Boudouaou jusqu'à Hadjout à l'ouest avec une largeur moyenne de 13 km environ. Elle couvre une superficie de 1400 km², répartie entre les wilayas d'Alger, de Blida, de Tipaza et de Boumerdès [16].

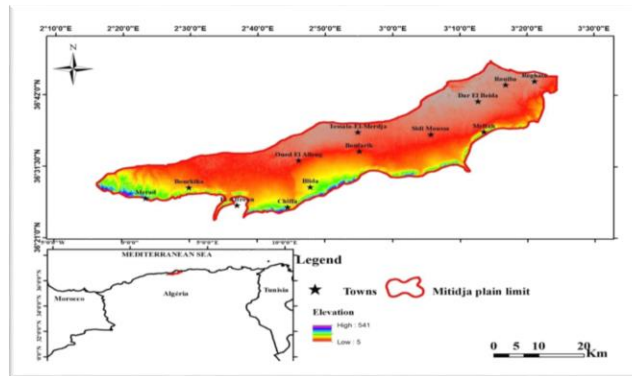


Figure I.3 : Situation géographique de la Mitidja [15]

Cette région a fait l'objet de plusieurs études et projets de développement grâce au grand rôle qu'elle joue sur le plan économique et agricole [16] due à :

- La fertilité de son sol ;
- Son climat favorable ;
- La diversité des cultures appliquées ;
- Sa situation stratégique : sa proximité de la capitale, son accessibilité, et la facilité de transport de la marchandise grâce au réseau routier qui l'entoure.

3.1. Climat

La Mitidja jouit d'un climat méditerranéen caractérisé par l'existence de deux périodes contrastées, hiver frais et humide, été chaud et sec. La température moyenne annuelle est de 17.9°C. La pluviométrie annuelle moyenne dans la Mitidja de 700mm. En effet, plus de 80 % des précipitations, se retournent à l'atmosphère sous forme de l'évapotranspiration, une lame ruisselée de 14% et une lame infiltrée qui ne dépasse pas 12 % [17].

3.2. Réseau hydrographique

La plaine de la Mitidja est traversée par quatre importants oueds qui assurent le drainage des bassins versants montagneux de la chaîne de l'Atlas. Nous rencontrons d'Est en Ouest les oueds : El-Hamiz, El-Harrach, El-Nador et Mazafran.

Les oueds mentionnés ci-dessus sont en grande partie en liaison hydraulique avec la nappe de la Mitidja puisque leurs eaux peuvent s'infiltrer ou inversement drainer la nappe [18].

3.3. Aspect socio-économique

La plaine de la Mitidja est de loin la plus intéressante de par ses ressources, elle connaît une croissance démographique et une modernisation dans les domaines agricoles et industriels [18].

3.4. Agriculture

La plaine de la Mitidja est une région à vocation agricole très intensive de l'Algérie, en raison de son relief plat et des conditions climatiques très favorables. Selon l'office national des périmètres irrigués, la plaine de la Mitidja compte une superficie agricole utile de 129000 ha ; cette dernière est considérée comme l'une des régions les plus fertiles d'Algérie, les sols sont homogènes et hautement fertiles. L'agriculture est, essentiellement, orientée vers le maraichage et l'arboriculture (vignes, agrumes, céréales, blé, orge, cultures annuelles et saisonnières, fourrages, l'avoine, la plasticulture et les cultures industrielles). Par ailleurs, l'expansion urbaine et l'industrialisation ont amené malheureusement la superficie agricole à près du tiers de la superficie totale avec la production d'un volume accru d'eaux usées et de déchets solides.

3.5. Industrie

La région de la Mitidja connaît une très forte activité industrielle. En effet, près de 1000 entreprises exercent dans différents domaines, les industries observées dans la plaine sont : la pétrochimie, la métallurgie, sidérurgie, le bâtiment, l'automobile, l'agroalimentaire, l'industrie chimique, l'industrie de transformation de combustibles, transformation du fer, production pharmaceutique, industrie mécanique, électriques et électroniques, matériaux de construction et le textile [19].

4. Pollution des eaux souterraines de la Mitidja-Est

La pollution des eaux souterraines est une préoccupation croissante partout dans le monde. Les problèmes de base sont de deux ordres, en premier lieu l'utilisation intensive des eaux souterraines entraînant une baisse du niveau d'eau et en deuxième lieu, la pollution des eaux souterraines douces entraînant des effets indésirables sur les utilisateurs ou une réduction de l'utilisation des eaux souterraines [14].

Durant ces deux dernières décennies, les eaux souterraines de la nappe de la Mitidja, ont connues quatre types de pollution, à savoir [17] :

- Pollution par les Nitrates NO_3^- ;
- Pollution par les métaux lourds (Fer, Manganèse, Cadmium, etc.) au niveau de la zone industrielle d'Oued Smar ;
- Pollution par les eaux marines dans la Mitidja Orientale ;
- Pollution accidentelle par les hydrocarbures.

4.1. Pollution des eaux souterraines de la Mitidja par les nitrates

Les nitrates sont l'un des plus problématiques et des plus répandus parmi le grand nombre des contaminants potentiels des eaux souterraines, en effet ces composés sont très solubles, facilement drainés par les eaux de pluies, de ruissellement et d'infiltration. Les nappes phréatiques, et même les réservoirs d'eau regorgent de nitrates dont les conséquences sont multiples : risque pour la santé humaine, eutrophisation des écosystèmes aquatiques [18].

Les normes de concentrations maximales admissibles CMA en nitrates NO_3^- dans les eaux souterraines selon l'organisation mondiale de la santé OMS et les normes algériennes est de 50 mg/L [20].

La répartition spatiale des nitrates dans les eaux de la nappe de la Mitidja se présente comme suit :

Tableau I.4 : Répartition spatiale des nitrates dans la Mitidja [20]

	1985-1991	1997-2000
Mitidja-Est	5 à 100 mg/L	51 à 125 mg/L
Mitidja-Ouest	8 à 287 mg/L	65 à 190 mg/L

Chapitre II. Chromatographie ionique

Dans le but de remédier au problème évoqué dans le chapitre I, à savoir la pollution des eaux souterraines de la Mitidja-Est par les nitrates. Nous avons utilisé la méthode chromatographique à échanges ioniques, afin de séparer les composés de différents échantillons d'eaux prélevés de plusieurs sites localisés à la Mitidja-Est.

A travers ce chapitre, nous allons nous familiariser avec cette technique de séparation qui est la chromatographie ionique en évoquant son principe et son fonctionnement.

1. Chromatographie

En 1906 un botaniste russe, Mikhaïl Tswett, a séparé des pigments végétaux colorés sur une colonne d'adsorption remplie de carbonate de calcium pulvérulent, les pigments étaient entraînés avec de l'éther de pétrole « mélange pentanes et d'hexanes ». Il a observé sur la colonne la formation de bandes de couleurs différentes (Figure II.1), c'est pourquoi il a donné à cette technique le nom de chromatographie à partir du nom grec ancien *chrôma*, « couleur » et donc pigment. Cette technique fut quasi-abandonnée jusqu'en 1931, où Edgar Lederer a purifié par la méthode de Tswett la lutéine du jaune d'œuf [21].

En 1938, Izmailov et Scraiber ont conçus la chromatographie sur couche mince CCM. Par ailleurs, Taylor et Urey ont développés la chromatographie par échange d'ions CI [22].

Vers 1940, Martin et Syngé développèrent la pratique et la théorie de la chromatographie, ils obtiennent le prix Nobel en 1952 de la mise au point de la Chromatographie en Phase Gazeuse CPG. En 1965, mise au point de la Chromatographie Liquide Haute Performance HPLC par Halasz et Horvath [22].

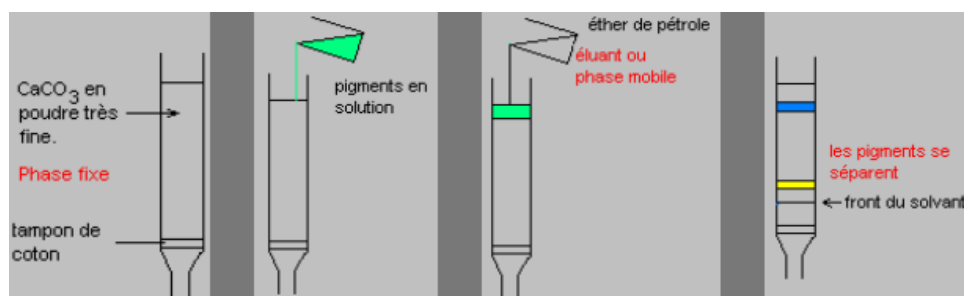


Figure II.1 : Méthode de découverte de la chromatographie [23]

1.1. Généralités

La chromatographie est une méthode d'analyse physico-chimique de séparation d'espèces chimiques qui permet l'identification et le dosage des différents composés d'un mélange par entraînement au moyen d'une phase mobile (liquide ou gaz) le long d'une phase stationnaire (Solide ou liquide fixé). Grâce à la répartition

sélective et aux différentes affinités des solutés entre ces deux phases, chaque soluté est soumis à une force de rétention, exercée par la phase stationnaire et une force de mobilité due à la phase mobile [24].

1.2. Principe

La chromatographie est basée sur les différences d'affinités des composés du mélange avec la phase stationnaire et la phase mobile. En effet, grâce à la répartition sélective, chaque soluté est soumis à une force de rétention, exercée par la phase stationnaire et une force de mobilité due à la phase mobile. Il existe différents phénomènes mis en jeu en chromatographie suivant la méthode de séparation utilisée, leurs classifications se fait en fonction des facteurs qui interviennent dans le partage des molécules à séparer entre la phase stationnaire et la phase mobile comme indiqué dans le Tableau II.1 [24, 25].

Tableau II.1 : Classification des Techniques chromatographiques [24]

Phénomènes mis en jeu	Facteurs
Adsorption	Polarité
Partage	Différence de solubilité du soluté dans la phase liquide
Exclusion	Taille et forme
Affinité	Groupement d'atomes formant des sites réactifs
Echanges d'ions	Charge électrique

2. Chromatographie ionique

En 1975, la chromatographie ionique CI fut introduite par Small, Stevens et Bauman comme étant une nouvelle méthode analytique, qui avant cela ne servait qu'à la séparation des espèces ioniques retardées. Rapidement, elle évolue vers une détection plus sensible des ions par leur conductance électrique et passe d'une chromatographie à basse pression à la chromatographie à haute pression ou à haute performance HPLC, une colonne dite supresseur réduit chimiquement la conductance de l'éluant [25].

En 1979, Fritz, Gjerde et Schmuckler décrivent une séparation et une détection sans stipper, le principe est d'utiliser des résines échangeuses d'ions de faible capacité et des éluants à faibles teneurs en ions ainsi une conductivité faible [26].

Tableau II.2 : Histoire de l'échange ionique [25]

Vers 1850	Sols en tant qu'échangeurs d'ions pour Mg^{2+} , Ca^{2+} et NH_4^+	Thomson et Way	CL
1935	Polymères condensés sulfonés et aminés	Adams, Holmes	
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	
1967-1970	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 »	Gjerde, Fritz, Schmuckler	
1976-1980	Chromatographie ionique par paire d'ions	Waters, Bidlingmeier, Horvath entre autres	

2.1. Principe

La chromatographie ionique est une technique analytique qui s'apparente à la chromatographie liquide à haute performance HPLC, mais qui présente cependant suffisamment de particularités au niveau du principe de la séparation et le mode de détection. Elle permet l'analyse qualitative et quantitative des espèces ioniques présentes dans un échantillon liquide, mais surtout adaptée à la séparation des ions minéraux et de molécules organiques polaires.

Elle est basée sur un processus d'échange d'ions se produisant entre la phase liquide qui constitue l'éluant et l'échantillon avec des groupes échangeurs d'ions liés au matériau de support généralement une résine fixée sur la colonne, soit la phase stationnaire [25,26], La figure ci-dessous représente le schéma d'échanges anionique :

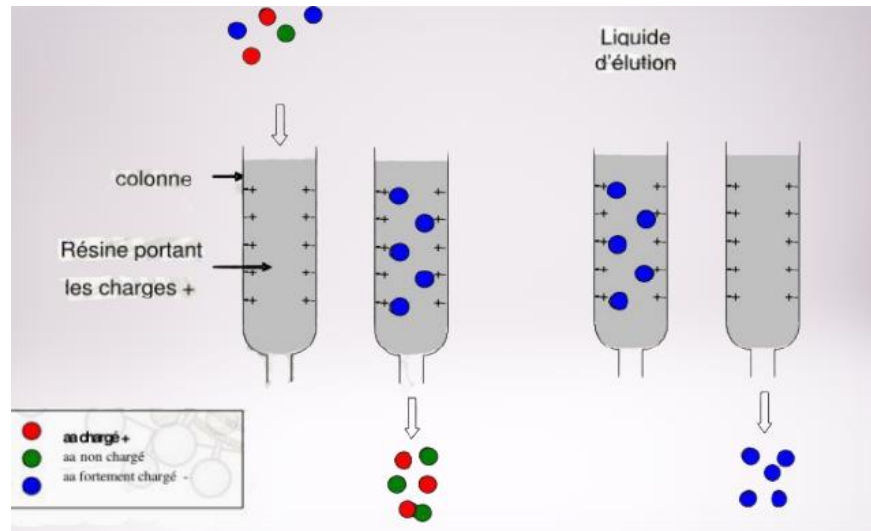
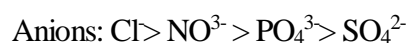
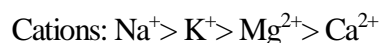


Figure II.2 : Mécanisme échange ionique [27]

Lorsque le contre-ion d'un site d'échange est remplacé par un ion soluté, ce dernier est temporairement retenu par la charge fixe. Les solutés de l'échantillon à analyser ont de différents temps de rétention dans la colonne en raison de leurs vitesses d'éluion dû aux différentes affinités avec la phase stationnaire, ainsi la séparation est provoquée.

En effet, Les ions sont élués d'autant plus lentement qu'ils ont une forte affinité pour la phase stationnaire. Cette affinité est liée entre autres 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 [22, 25]. On obtient ainsi le classement par ordre d'éluion croissant suivant :



Suivant les échanges physico-chimiques entre les substances de l'échantillon et la phase stationnaire, plusieurs mécanismes sont responsables d'une séparation réussie, il est possible de réaliser une classification grossière selon les mécanismes de séparation suivants [21, 26] :

- Echange ionique CI
- Formation de paires d'ions IPC
- Exclusion ionique IEC

2.1.1. Échange ionique

Les résines utilisées dans la chromatographie d'échange d'ions portent des groupes fonctionnels avec une charge fixe. Les contre-ions respectifs sont situés à proximité de ces groupes fonctionnels, ainsi rendant l'entité entière électriquement neutre [28]. Dans la chromatographie échangeuse d'anions, les bases d'ammonium quaternaire sont généralement utilisées comme groupes échangeurs d'ions ; groupes sulfonate sont utilisés en chromatographie d'échange de cations. La figure II.3 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 [21, 25].

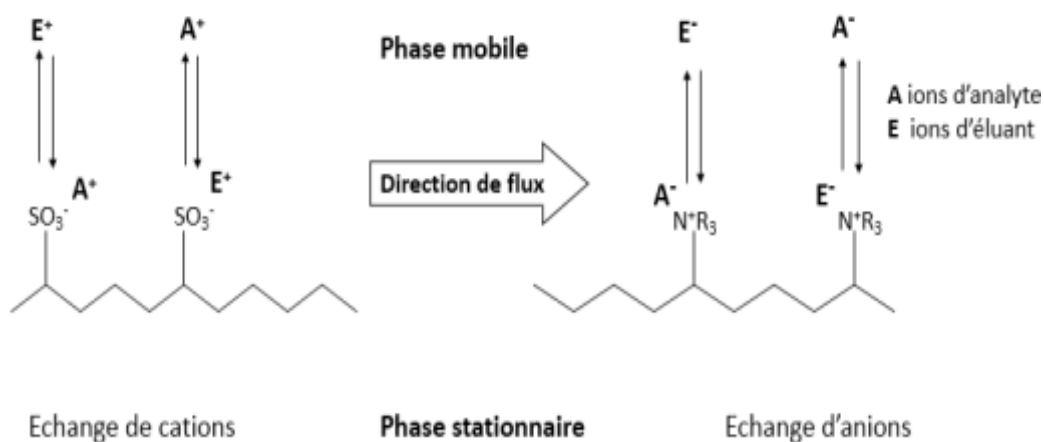


Figure II.3 : Processus d'échange ionique dans la chromatographie ionique [28]

2.1.2. Formation de paires d'ions

La chromatographie par paires d'ions constitue une alternative utile à la chromatographie par échange d'ions. Sa sélectivité de séparation est principalement déterminée par la constitution de la phase mobile, ainsi les composés anioniques et cationiques peuvent être séparés. L'IPC permet de séparer les mêmes analytes que dans la CI, mais avec un mécanisme totalement différent. En effet, des matériaux complètement apolaires sont utilisés comme phase stationnaire. 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, ce dernier forme 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 II.4 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 pair d'ions sur la phase stationnaire qu'une interaction avec l'analyte a lieu [21,26].

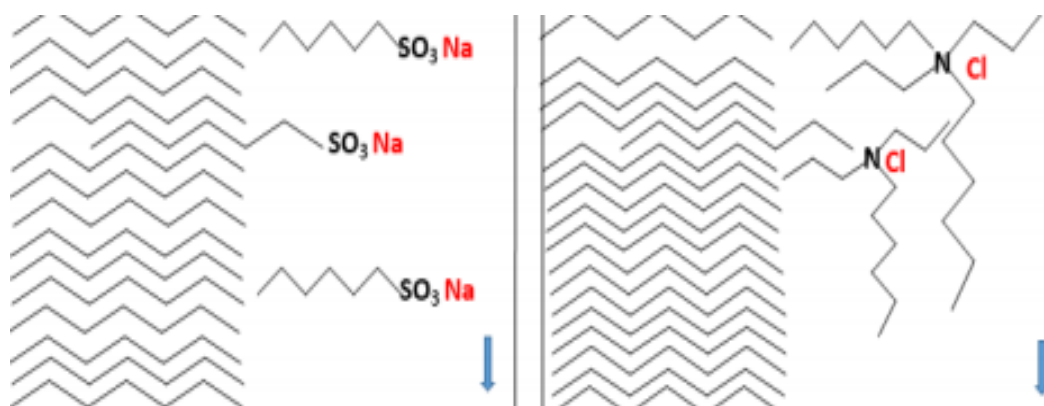


Figure II.4 : Modèle d'échange ionique statique en chromatographie par paire d'ions IPC [28]

2.1.3. L'exclusion ionique

La chromatographie d'exclusion ionique peut être utilisée pour la séparation des alcools, aldéhydes, acides aminés et glucides, mais elle sert avant tout à la séparation des acides inorganiques et organiques faibles. En raison de l'exclusion de Donnan, les acides totalement dissociés ne sont pas retenus par la phase stationnaire [22, 2525], ils sont donc élués directement comme le montre la figure II.5.

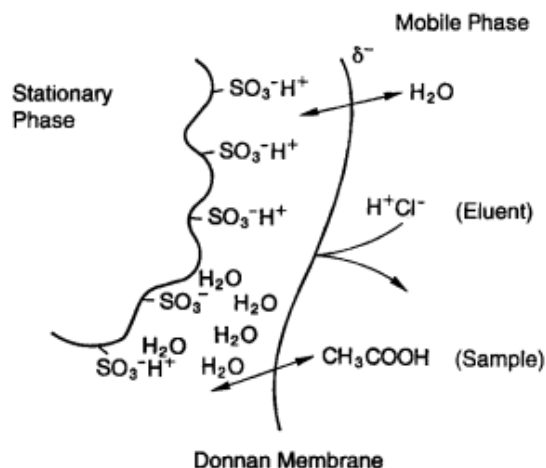
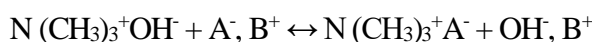


Figure II.5 : L'exclusion ionique selon Donnan [21]

Pour la séparation des anions, on utilise une résine anionique et vice versa pour la séparation des cations, on utilise une résine cationique suivant le mécanisme suivant :

Résine anionique :



Sens 1 : Échange du contre-ion chargé négativement de la résine (OH^-) avec l'anion cible (A^-)

Sens 2 : régénération de la phase stationnaire en ajoutant l'éluant dans une base.

Une fois les différents ions présents dans la solution séparée, ils sont détectés et quantifiés rapidement par un conductimètre placé à la sortie de la colonne et un signal est envoyé à l'ordinateur. Le dosage est possible en comparant le signal obtenu pour un échantillon avec le signal d'une solution de concentration connue.

L'identification des ions est possible grâce à leur temps de rétention particulier, obtenu préalablement lors de la préparation des courbes de calibration tracées à partir de solutions témoins [26]. Il est important que la cellule conductimétrique ne capte que les ions de l'échantillon à séparer, l'éluant passe donc à travers un suppresseur permettant d'augmenter la sensibilité du détecteur en soustrayant la conductivité électrique spécifique à l'éluant et en diminuant les bruits de fond [29].

La neutralisation de l'éluant et la régénération de la résine, s'effectuent par le phénomène d'électrolyse illustré ci-dessous [29] :

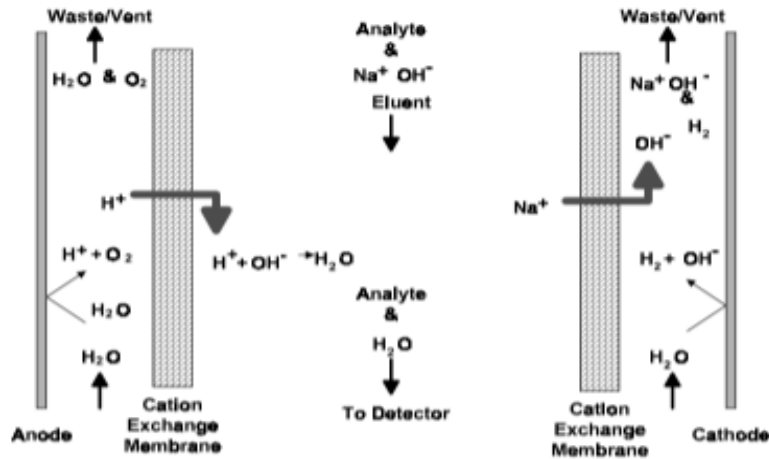


Figure II.6 : Suppression automatique avec le suppresseur auto-régénérant des anions [29]

2.2. Appareillage

Les appareils en chromatographie ionique sont constitués de modules identiques à ceux de la chromatographie liquide à haute performance HPLC, les différents éléments qui constituent un chromatographe à échange d'ions sont illustrés ci-dessous [29] :

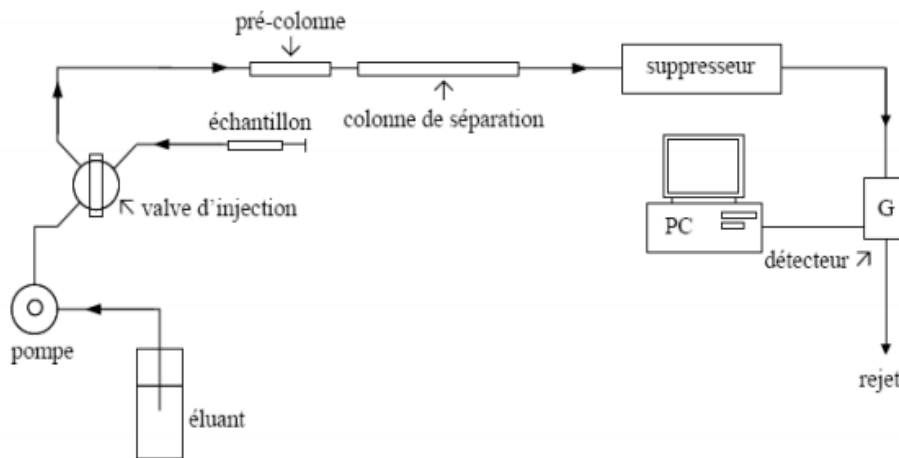


Figure II.7 : Schéma des différents constituants d'un chromatographe à échange d'ions [30]

2.2.1. La pompe

La pompe est située sur le côté droit du compartiment, le bouton à l'avant de la pompe ajuste le débit de 0,5 à 4,5 ml / min, elle a pour rôle d'assurer l'écoulement de la phase mobile dans la colonne.

2.2.2. Système d'injection

Le plus souvent on utilise une vanne d'injection Rheodyne disposant de deux positions de fonctionnement :

- Vanne de remplissage de la boucle : l'éluant s'écoule de la pompe, à travers la vanne et la colonne, en contournant la boucle d'échantillonnage.
- Vanne à boucle d'injection : l'éluant s'écoule de la pompe, à travers la boucle d'échantillonnage et sur la colonne transportant avec lui le contenu de la boucle d'échantillonnage.

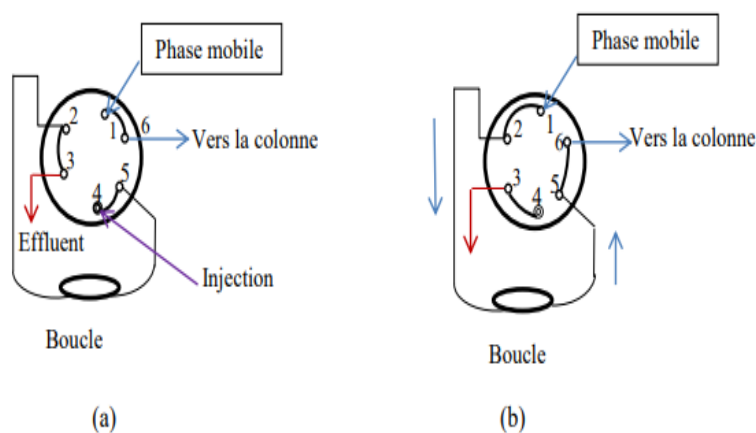


Figure II.8 : Les deux positions de la vanne d'injection Rheodyne [30]

2.2.3. Réservoirs d'éluants

Ce sont des réservoirs en plastique de 2L étanches afin d'éviter l'évaporation des solvants ou leurs contaminations, ils permettent de réaliser plusieurs analyses sans interruption. Il est recommandé de procéder au dégazage de tous les éluants et de les stocker dans des réservoirs pressurisés à l'hélium, l'azote ou l'argon afin d'éliminer les gaz dissous en particulier l'oxygène dissous.

2.2.4. Suppresseur SRS

Le supprimeur neutralise l'éluant en éliminant sa conductivité qui est très élevée tout en améliorant celle de l'analyte.

2.2.5. Les colonnes et les pré-colonnes

Les colonnes de la chromatographie ionique sont généralement courtes et droites, en acier inoxydable. La plupart des colonnes ont une longueur de 10 à 25 cm et un diamètre de 4 à 5 mm, ces colonnes sont remplies de la phase stationnaire. La colonne est souvent précédée d'une pré-colonne très courte, remplie de la même phase stationnaire jouant le rôle de fixatrice des composés dont l'affinité avec la phase stationnaire est trop élevée.

2.2.6. Détecteur

Un détecteur, constitué dans notre cas d'une cellule conductimétrique mesurant la conductivité électrique de chaque ion séparé, permet la détection de la présence des substances à analyser au fur et à mesure de leurs éluions, il est caractérisé principalement par sa sensibilité et sa capacité de donner une réponse proportionnelle à la concentration du composé détecté.

2.3. Fonctionnement de l'appareil

L'injection de l'échantillon se fait directement en tête de colonne à l'aide d'une seringue ou par l'utilisation d'un passeur automatique, l'échantillon est ensuite poussé à l'aide d'une pompe faisant circuler l'éluant en permanence dans une colonne contenant la résine échangeuse d'ions. Les ions sont fixés sélectivement sur la colonne chromatographique en fonction de leurs affinités avec la phase stationnaire et seront donc élués en fonction de leurs tailles, charges et degré d'hydratation, au fur et à mesure du passage de l'éluant et seront détectés à la sortie de la colonne. Enfin, un signal sera envoyé et les résultats seront affichés sous forme de chromatogramme [29, 31].

2.4. Phases stationnaires en chromatographie ionique

Contrairement aux remplissages des colonnes à base de silice utilisée dans la chromatographie liquide à haute performance HPLC classique, les polymères organiques sont principalement utilisés comme matériau de support en chromatographie ionique. Ces matériaux montrent une stabilité beaucoup plus élevée, en l'occurrence dans la région alcaline [24].

En chromatographie ionique, les phases stationnaires les plus connues sont obtenues par polymérisation styrène divinyl benzène, elles se présentent sous forme de particules sphériques et homogènes, maintenue entre deux disques poreux situés aux extrémités de la colonne et dont le diamètre des particules d_p varie de 5 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 [31]

- Silice
- Zéolithes
- Résine polystyrénique
- Sels inorganiques
- Verres
- Oxydes métalliques ; Alumine, titane et zircone.
- Dérivés de cellulose

Pour augmenter la polarité de la phase stationnaire, on procède à un greffage à l'aide de groupements fonctionnels de nature polaire. Les principaux greffons utilisés sont sulfonate SO_3^- , phosphate PO_2^{3-} et carboxylate COO^- dans le cas d'une résine cationique. Pour une résine anionique, on utilise généralement les amines primaires NH_2R , les amines secondaires NHR_2 , mais surtout l'ammonium quaternaire NR^+3 .

2.4.1. Résine cationique

C'est une résine chargée négativement, échangeant réversiblement des cations. Le groupement négatif est lié à la résine de façon covalente et est en général sous forme protonnée avant utilisation, c'est donc le cation H^+ qui sera échangé [24, 3131].

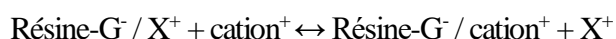


Tableau II.3 : Caractéristiques des deux types de résines cationiques les plus utilisées [24]

Résine	Groupement	Régénérateur	pH d'utilisation	Cations échangés
Fortement acide	$-\text{SO}_3\text{H}$	HCl ou H_2SO_4 en excès (3 éq.)	1-13	Métaux lourds (ex. : Na^+ , Cu^{2+})
Faiblement acide	$-\text{CO}_2\text{H}$	HCl ou H_2SO_4 (1 éq.)	4-13	Cations à valence multiples

2.4.2. Résine anionique

C'est une résine qui échange réversiblement des anions, elle est donc chargée positivement. Le groupement positif, habituellement une amine ou un ammonium est lié à la résine (souvent un polymère organique) de façon covalente [24, 31].

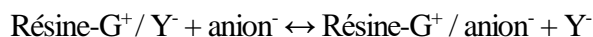


Tableau II.4 : Caractéristiques des deux types de résines anioniques les plus [24]

Résine	Groupement	Régénérateur	pH d'utilisation	Cations échangés
Fortement basique	$-\text{N}(\text{CH}_3)_3^+$	NaOH en excès (3 éq.)	1-12	Anions acides faibles et forts
Faiblement basique	$-\text{N}(\text{CH}_3)_2$	HCl ou H_2SO_4 (1,5 éq.)	1-4	Anions d'acides forts

Dans le domaine de la chromatographie d'anions, les groupes fonctionnels sont formés par transformation d'un groupe ancre avec une amine appropriée. Il se forme ainsi des ions ammonium fixés sur la surface polymère. Pour la séparation d'anions à l'aide de la CI, on utilise pratiquement exclusivement des groupes fonctionnels à base d'azote, ceci s'explique avant tout par leur stabilité chimique exceptionnelle et le nombre presque illimité de substituant possibles à l'atome d'azote [32].

2.4.3. Echangeurs ioniques à surface fonctionnelle et échangeurs pelliculaires

De nos jours, on utilise en chromatographie ionique deux principes de construction de phases stationnaires différentes : les échangeurs ioniques à surface fonctionnelle et les échangeurs pelliculaires. Dans les premiers, les groupes fonctionnels sont localisés directement à la surface du polymère ou dans les pores, alors qu'avec les matériaux pelliculaires, de très petites particules à surface fonctionnelle sont fixées à des particules de tailles supérieures [31]. La liaison peut être mécanique ou provoquée par des interactions hydrophobes ou électrostatiques. La figure II.9 représente la construction schématique des deux types de matériaux de colonne ainsi que les échangeurs anioniques associés.

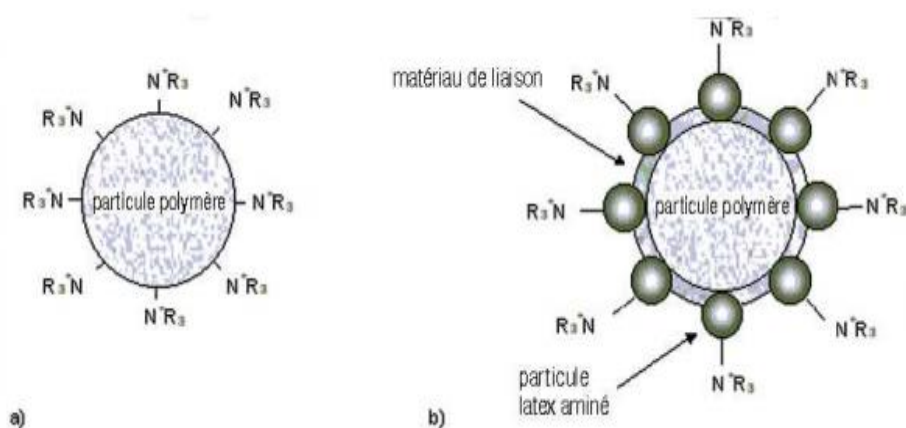


Figure II.9 : Structure d'échangeurs d'anions à surface fonctionnelle (a) et pelliculaire avec liaison mécanique (b) [28]

Les matériaux pelliculaires possèdent une efficacité chromatographique supérieure. En effet, les chemins de diffusion sont maintenus relativement courts grâce à l'éloignement supérieur des groupes fonctionnels du matériau de base. Il en résulte un excellent transfert de masse. La stabilité chimique de ces phases de séparation est cependant clairement inférieure à celle des matériaux de surface fonctionnelle [32,33].

2.5. Eluants en chromatographie ionique

La phase mobile ou l'éluant, représente le paramètre sur lequel on peut le plus jouer pour optimiser la séparation, contrairement à la phase stationnaire qui est préalablement fixé sur la colonne. En fonction de la nature du mélange à séparer, anionique ou cationique, la phase mobile peut-être une base pour la séparation des anions (ex : Na_2CO_3 , $NaHCO_3$, $NaOH$, NH_4OH , etc.) ou un acide pour la séparation des cations (ex : HCl , $HClO_4$, l'acide benzoïque, etc.)

Le choix de l'éluant doit répondre à un certain nombre de critères [31] :

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

2.6. Méthodes de détection

De nombreuses méthodes ont été utilisées pour obtenir des données qualitatives et quantitatives concernant l'appariement d'ions. Nous discuterons des plus importants.

2.6.1. Méthodes de détections électrochimiques

2.6.1.1. Détection conductimétrique

La conductimétrie est désormais une technique bien établie, même dans de faibles plages de concentration milli-molaire, c'est la technique la plus utilisée pour la détection des ions de petites tailles.

La détection conductimétrique répond à un principe de détection non spécifique fondée sur la capacité d'une solution d'électrolytes à conduire un courant électrique, le passage de ce dernier s'effectue par migration des ions dans un champ électrique produit par un courant alternatif situé entre deux électrodes et permet la déduction de la concentration de charges entre les électrodes.

Elle présente deux avantages majeurs pour l'analyse des ions inorganiques, le premier est que tous les ions sont des conducteurs électriques, la détection par conductivité est, dans ce cas, universelle. Le second est que les conductimètres sont des détecteurs relativement simples à utiliser [32].

2.6.1.2. Détection ampérométrique

Les méthodes ampérométriques exploitent des réactions d'oxydoréduction, qui engendrent, par l'application d'un potentiel spécifique de l'espèce électroactive, des échanges d'électrons entre un métal d'électrode et une solution. Le courant électrique induit par ces réactions chimiques est appelé « courant faradique » et dépend linéairement de la concentration de la cible dans l'analyte [33].

2.6.1.3. Détection potentiométrique

La potentiométrie est une technique permettant de mesurer directement les charges électriques des ions présents en solution, des électrodes ioniques sensibles sont utilisées, possédant parfois une très haute sélectivité. La miniaturisation croissante des électrodes peut cependant poser quelques problèmes de fiabilité. La détection potentiométrique des anions est possible lorsqu'une électrode répond rapidement, de manière réversible et reproductible à la concentration ou plus précisément à l'activité des échantillons d'ions. Il est souvent possible de détecter un ion donné ou une classe d'ions avec une excellente sélectivité. Elle est grandement répandue dans le domaine de l'électroanalyse, cependant elle n'est utilisée que dans des applications très précises dans la chromatographie ionique [33].

2.6.2. Méthodes de détection spectroscopiques

2.6.2.1. UV-Visible

Ce type de détecteur mesure à la sortie de la colonne l'absorption de la lumière par les analytes dans la plage de 190 à 750 nm, à condition que l'éluant n'absorbe pas à la même longueur d'onde que l'analyte afin d'éviter les interférences chimiques.

Le détecteur UV-Visible est sélectif, mais sa sélectivité peut être changée simplement en changeant la longueur d'onde surveillée par le détecteur. La polyvalence du détecteur peut être augmentée en ajoutant un réactif colorant à l'éluant ou à l'effluent de la colonne.

La détection UV à peu d'importance en chromatographie ionique, mais peut être considéré comme un complément bien accueilli à la détection conductimétrique. Elle est désavantagée car la plupart des anions inorganiques ne possèdent pas de chromophore approprié. Ainsi, ils absorbent généralement à des longueurs d'onde inférieures à 220 nm [21, 32].

La loi sous laquelle les détecteurs UV-Visible fonctionnent est celle de Beer Lambert, qui décrit la relation entre l'intensité de la lumière transmise à travers une cellule (I), l'intensité de la lumière entrant dans la cellule (I_0) et la concentration de soluté qu'il contient (c) :

$$A = \log \frac{I_0}{I} = \epsilon lc \quad \text{Équation 1}$$

Avec A : l'absorbance de l'analyte de concentration c

l : longueur de la cellule

ϵ : coefficient d'absorption molaire

2.6.2.2. Détecteur à fluorescence

La détection de fluorescence est utilisée en chromatographie ionique principalement en combinaison avec dérivatisation post-colonne, puisque les anions et cations inorganiques, à l'exception du cation uranyle UO_2^{2+} , ne fluorescent pas.

La fluorescence résulte de l'excitation de molécules par absorption de rayonnement électromagnétique. Lorsque les molécules excitées reviennent à l'état fondamental, un photon d'une longueur d'onde supérieure à celle de la lumière absorbée est émis, ce phénomène est la photoluminescence. L'émission peut être

immédiate ou retardé et la substance émise est dite fluorescente et phosphorescente, respectivement.

L'avantage de cette méthode est sa haute sensibilité et sélectivité, par contre elle est non reproductible et à une utilisation très limitée [21, 32].

2.7. Analyse qualitative et quantitative

La chromatographie est un outil puissant et polyvalent pour la séparation des espèces chimiques, elle peut être utilisée aussi bien pour l'identification du composé « analyse qualitative » que pour l'analyse quantitative.

2.7.1. Analyse qualitative

La chromatographie est couramment utilisée pour mettre en évidence la présence ou l'absence de substances dans des mélanges qui contiennent un nombre limité d'espèces chimiques.

L'identification du produit se fait par comparaison des temps de rétention t_R avec ceux d'un étalon. Il est important de noter qu'un chromatogramme ne permet pas d'identifier toutes les espèces présentes dans un échantillon, en effet si un échantillon ne donne pas de pic en mi-temps de rétention d'un étalon dans les mêmes conditions expérimentales, c'est la preuve que ce composé en question est absent ou qu'il est présent à une concentration inférieure à la limite de détection du système [34,35].

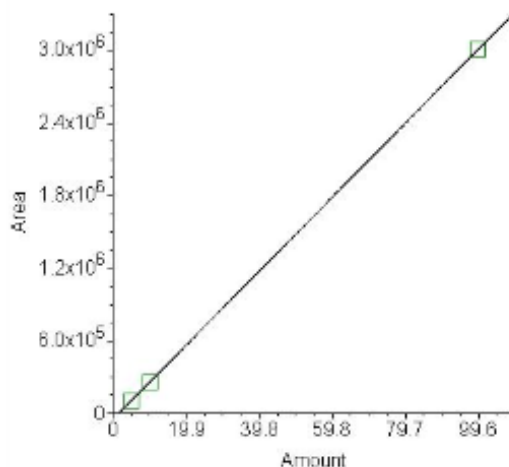
2.7.2. Analyse quantitative

En supposant que les conditions chromatographiques pour la séparation des composés ont été établies et optimisées, une fois les solutés identifiés grâce au détecteur, ce dernier permet de suivre en continu la séparation et de mesurer la concentration. En effet, la surface du pic chromatographique est proportionnelle à la quantité de la substance éluée, de ce fait la détermination automatique de la surface à l'aide d'un intégrateur, permet de connaître les concentrations de la substance dans l'échantillon grâce à la relation suivante [34, 35] :

$$S_i = k_i \cdot c_i \quad \text{Équation 2}$$

Avec k : constante de proportionnalité

On obtient alors une droite d'étalonnage :



Graphe II.1 : Droite d'étalonnage

2.8. Domaine d'application

La chromatographie ionique représente un outil puissant et polyvalent pour la séparation des anions et des cations, qu'ils soient inorganiques ou organiques, en particulier les anions, puisqu'elle permet d'obtenir rapidement (± 10 minutes) et simultanément F^- , Cl^- , NO_2^- , Br^- , NO_3^- , PO_4^{3-} et SO_4^{2-} avec une limite de détection de l'ordre de 1 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 [34].

Le domaine d'application de la chromatographie ionique est très vaste et concerne particulièrement les analyses touchant à l'environnement au sens large, c'est-à-dire eau, sol et air, elle est notamment utilisée dans le domaine de la chimie des centrales électriques, séparation des protéines, peptides, empreintes génétiques, industrie des semi-conducteurs, aliments et boissons, galvanoplastie, produits pharmaceutiques, biotechnologie, ou encore l'agriculture [21].

L'application de la chromatographie d'anions se situe aujourd'hui dans le domaine des contrôles routiniers de systèmes aqueux ; l'analyse de l'eau potable jouant ici un rôle tout particulier. D'autre part, la CI est utilisée également pour l'analyse des ultra-traces dans des produits chimiques de procédés de haute pureté [35].

2.9. Avantages de la chromatographie ionique

La détermination des espèces ioniques en solution est un problème analytique classique avec une variété de solutions. Alors que dans le domaine de l'analyse cationique à la fois rapide et sensible des méthodes analytiques sont disponibles (AAS, ICP, polarographie et autres), le manque de méthodes correspondantes et hautement sensibles pour l'analyse des anions est à noter. Les méthodes conventionnelles chimiques humides

telles que le titrage, la photométrie, la gravimétrie, la turbidimétrie et la colorimétrie demande beaucoup de travail et de temps. En revanche, la chromatographie ionique offre les avantages suivants [21, 35] :

2.9.1. Rapidité

Le temps nécessaire pour effectuer une analyse est devenu un facteur de plus en plus important, puisque le nombre d'échantillons a récemment augmenté de manière significative en raison des coûts de fabrication accrus pour les produits de haute qualité et des efforts.

Le temps d'analyse moyen pourrait être réduit à une dizaine de minutes. Aujourd'hui, l'analyse des sept anions inorganiques les plus importants ne nécessite que trois minutes, ainsi, les résultats quantitatifs sont obtenus en une fraction du temps qui auparavant nécessitait des méthodes traditionnelles de chimie humide, augmentant ainsi le débit d'échantillons.

2.9.2. Sensibilité

L'introduction de la technologie des microprocesseurs, en relation avec la phase stationnaire de haute efficacité chromatographique, en fait une tâche de routine pour détecter les ions dans la gamme de concentration moyenne et inférieure en ppb sans pré-concentration. Avec des techniques de pré-concentration, la limite de détection pourrait être abaissée à la gamme ppt. Cependant, il convient de souligner que le coût de l'instrumentation est extrêmement élevé pour une telle analyse. De plus, des exigences élevées doivent être satisfaites pour créer des conditions environnementales appropriées.

2.9.3. Sélectivité

La sélectivité des méthodes chromatographiques ioniques pour l'analyse inorganique et organique des anions et des cations est assurée en sélectionnant des systèmes de séparation et de détection appropriés.

En ce qui concerne la détection par conductivité, la technique de suppression est d'une importance primordiale, car les contre-ions respectifs des ions analytes en tant que source potentielle d'interférence sont respectivement échangés contre des ions hydroniums et hydroxyde.

Un haut degré de sélectivité est obtenu en utilisant des détecteurs spécifiques aux solutés facilitant ainsi l'identification des composants inconnus de l'échantillon.

De nouveaux développements dans le domaine de la dérivation post-colonne montrent que des classes de composés spécifiques telles que les métaux, les métaux alcalino-terreux, les anions polyvalents, le silicate, etc. peuvent être détectés avec une bonne sélectivité. De tels exemples expliquent pourquoi la préparation

d'échantillons pour l'analyse par chromatographie ionique n'implique généralement qu'une simple dilution et filtration de l'échantillon.

2.9.4. Détection simultanée

Un avantage majeur de la chromatographie ionique, en particulier par rapport à d'autres techniques instrumentales telles que la photométrie et la spectroscopie d'absorption atomique AAS. Des profils anioniques et cationiques peuvent être obtenus en peu de temps, fournissant des informations sur la composition de l'échantillon, évitant ainsi les tests qui prennent du temps. La capacité des techniques de chromatographie ionique pour la détection simultanée est cependant limitée par des différences de concentration extrêmes entre les divers composants de l'échantillon. Par exemple, les composants majeurs et mineurs d'une matrice d'eaux usées peuvent être détectés simultanément dans quelques cas seulement ; c'est-à-dire qu'ils doivent être analysés en deux analyses chromatographiques différentes en utilisant des réglages de sensibilité différents sur le détecteur ou de différentes dilutions de l'échantillon.

2.9.5. Stabilité des colonnes de séparation

La stabilité des colonnes de séparation dépend fortement du type de matériau de garnissage utilisé. Contrairement aux colonnes de séparation à base de silice couramment utilisées dans HPLC conventionnelle, des matériaux résineux tels que des copolymères polystyrène/divinylbenzène prévalent comme matériau de support dans la chromatographie ionique.

La stabilité élevée du pH de ces résines permet l'utilisation d'acides forts et de bases comme éluants, ce qui est une condition préalable à une large application de cette méthode.

Un inconvénient des polymères organiques est leur limite stabilité vis-à-vis des solvants organiques, qui, par conséquent, ne peuvent pas être utilisés pour l'élimination de contaminants organiques. Cependant, les phases stationnaires à base de polymère présentent une faible sensibilité aux matrices complexes telles que les eaux usées, les aliments ou les fluides du corps. La préparation de l'échantillon dans ces cas est souvent uniquement une simple dilution de l'échantillon avec de l'eau dionisée suivie d'une filtration.

2.10. Inconvénients

- Séparation des espèces ioniques uniquement ;
- Un volume d'échantillon relativement important est requis ;

- Le volume de l'échantillon peut changer lors de l'ajout d'une résine échangeuse d'ions, car cette dernière est sujette à des processus de gonflement et de retrait en présence de solvants [21] ;
- Risque de corrosion dû à la présence des sels dans les échantillons à analyser.

3. Paramètres caractéristiques de la chromatographie

Les informations portées sur le tracé chromatographique sont caractérisées par des variables temporelles, qui sont les temps de rétention et les largeurs de pics.

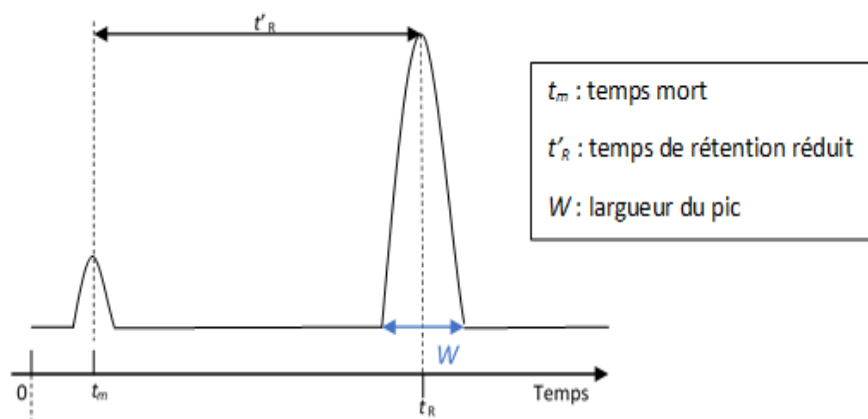


Figure II.10 : Paramètres caractéristiques d'un chromatogramme [28]

3.1. Temps de rétention

Les conditions d'analyse étant constantes, à savoir, la température, la phase mobile, la colonne de séparation et la vitesse de déroulement de l'enregistreur, etc. La mesure de la distance parcourue permet de connaître le temps écoulé (temps de rétention t_R) entre l'introduction du soluté dans la colonne et le moment où il en sort à la concentration maximale.

t_0 ou t_m (temps mort) est le temps nécessaire pour que la phase mobile ou une espèce non retenue par la phase stationnaire traverse une colonne, ce dernier additionné à la durée de passage d'une substance retenue dans la phase stationnaire ou temps de rétention réduit t'_R , il représente le temps de rétention t_R [35].

$$t_R = t_m + t'_R \quad \text{Équation 3}$$

Le temps de rétention t_R joue un rôle important dans l'analyse qualitative, puis qu'il permet d'identifier les différents composés contenus dans l'échantillon à analyser.

3.2. Le volume de rétention

Il est possible de déduire à partir du temps de rétention, le volume de la phase mobile nécessaire pour amener un soluté à sa concentration maximale dans le détecteur, c'est le V_R .

$$V_R = t_R \cdot D \quad \text{Équation 4}$$

Avec D : débit de la phase mobile.

3.3. Le facteur de capacité k'

Le facteur de capacité k' , est le produit du rapport entre le volume de la phase stationnaire V_s et celui de la phase mobile V_m et le coefficient de distribution de Nernst K :

$$k' = K \cdot \frac{V_s}{V_m} \quad \text{Équation 5}$$

Le facteur de capacité k' est indépendant du débit de la phase mobile, il définit le comportement d'une colonne en mesurant sa capacité à retenir chaque composé. k' peut être exprimé à partir du pic chromatographique :

$$k' = \frac{t_R - t_0}{t_0} \quad \text{Équation 6}$$

Les valeurs élevées de k' , équivalent à des temps de rétention élevés, associés à un élargissement du pic et diminution de la sensibilité [21]. Afin d'optimiser les valeurs de k' , on modifie la composition chimique de la phase mobile et de la phase stationnaire, c'est-à-dire la force et la polarité. On peut aussi jouer sur les conditions expérimentales ; température T, pression P, etc.

3.4. Le coefficient de distribution K

Toutes les séparations chromatographiques sont basées sur les différences de répartition des solutés entre la phase stationnaire et la phase mobile

$$k = \frac{C_s}{C_m} \quad \text{Équation 7}$$

Avec C_s la concentration du soluté dans la phase stationnaire et C_m la concentration du soluté dans la phase mobile.

Lorsque K est très faible, les deux phases sont condensées c'est-à-dire que les solutés sont présents dans un espace limité de la colonne [36].

- Le pic est symétrique si la distribution du soluté entre les deux phases s'effectue de manière régulière. La vitesse de déplacement de la substance est la même en tout point de la colonne quel que soit leurs concentrations, on obtient alors une droite.

$$C_s = K \cdot C_m \quad \text{Équation 8}$$

- En réalité, la distribution n'est jamais totalement régulière surtout lorsque les phénomènes d'adsorption, où les quantités de solutés sont très importantes, les isothermes d'adsorption ne sont pas linéaires, elles varient en fonction de la concentration selon la loi de freundlich.

$$C_s = k \cdot C_m^\alpha \quad \text{Équation 9}$$

3.5. Le facteur de sélectivité α

La sélectivité représente la mesure du pouvoir de séparation d'un système chromatographique, elle détermine le rapport des facteurs de capacité de deux signaux voisins dans un chromatogramme :

$$\alpha = \frac{k'_2}{k'_1} \quad \text{Équation 10}$$

$$\alpha = \frac{t'_{R2}/t_0}{t'_{R1}/t_0} \quad \text{Équation 11}$$

La sélectivité est déterminée par les propriétés de la phase stationnaire. En cas de CI, la sélectivité est en outre affectée par la composition de la phase mobile. Si $\alpha = 1$, alors il n'y a pas de différences thermodynamiques entre deux composants d'échantillon ; par conséquent, aucune séparation n'est possible.

Pour modifier α , on peut changer la composition de la phase mobile, la température de la colonne et la nature de la phase stationnaire [22].

3.6. La résolution d'une colonne R

Ce paramètre permet une mesure qualitative et quantitative de l'aptitude d'une colonne à séparer deux solutés. La résolution correspond au quotient de la différence des temps de rétentions absolues et de la moyenne arithmétique de leurs largeurs de pic respectives à la base w . Elle se définit comme suit :

$$R = \frac{2(t_{R2} - t_{R1})}{w_1 + w_2} \quad \text{Équation 12}$$

Afin d'améliorer la valeur de R, on peut jouer sur la longueur et le diamètre de la colonne [36].

3.7. L'efficacité d'une colonne N

La performance d'une colonne de séparation se décrit par son nombre de plateaux théoriques N, On le trouve à partir de données livrées par le chromatogramme : les temps de rétention et les largeurs des pics :

$$N = 16 \left(\frac{t_R}{w} \right)^2 \quad \text{Équation 13}$$

Il dépend de l'élargissement des pics, qui constitue un inconvénient fondamental de la chromatographie. Cet élargissement est causé par des processus de diffusion et des processus d'écoulement. Un plateau théorique peut aussi être caractérisé par sa hauteur H ou HETP (Height Equivalent to a Theoretical Plate), dans laquelle l'équilibre de distribution des solutés de l'échantillon entre les phases stationnaire et mobile est établi [35].

$$N = \frac{L}{H} \quad \text{Équation 14}$$

Avec L : longueur de la colonne.

Ce paramètre permet de comparer les caractéristiques de différentes colonnes dans les mêmes conditions expérimentales c'est-à-dire la même phase mobile et stationnaire. Pour améliorer les valeurs de N, on modifie les valeurs de H, ce dernier dépend de la nature du soluté et les conditions expérimentales.

Partie expérimentale

Chapitre III. Matériels et méthodes

Après avoir présenté la partie théorique qui a traité le cas d'étude des eaux souterraines de la Mitidja-Est par leurs pollutions aux nitrates et la chromatographie ionique utilisée dans ce travail pour analyser ces eaux afin de les préserver durablement.

Dans ce chapitre, nous allons décrire les différents matériels et méthodes utilisés pour analyser les divers échantillons d'eaux prélevés.

1. Présentation de lieu de stage

Le Centre de Recherche Nucléaire d'Alger (CRNA) est une entité opérationnelle d'études et de recherche relevant du Commissariat à l'Energie Atomique (COMENA) créée le 15 avril 1999.

Le CRNA est chargé d'élaborer et de mettre en œuvre les programmes de recherche dans les domaines de la physique, des techniques nucléaires, des applications nucléaires, de la physique radiologique, de l'environnement, de la sûreté nucléaire et des déchets radioactifs.

Le CRNA est chargé d'autre part de mener les activités nécessaires à la mise en place d'un dispositif national de radioprotection performant, notamment celles liées à la réglementation, à la radioprotection opérationnelle et à la surveillance médicale en milieu ionisant. Il participe aussi, dans les conditions et selon les modalités prévues par la réglementation en vigueur, à la formation spécifique dans les domaines de la radioprotection, la sûreté nucléaire, la physique radiologique ainsi que les sciences et techniques nucléaires [37].

2. Zone d'échantillonnage

L'échantillonnage a été effectué à la Mitidja est une plaine du nord de l'Algérie, au sud de la ville d'Alger. Elle s'étend sur une superficie de 1400 km² et renferme le plus grand aquifère du pays, dont les ressources disponibles sont estimées à 300 hm³. Les aquifères qui la constituent représentent la principale source d'approvisionnement en eau potable de toute la région centre du pays.

3. Échantillonnage et localisation des points

L'analyse chimique est basée sur 15 points de prélèvement au niveau de la Mitidja-Est. L'échantillonnage des eaux de la Mitidja s'est effectué sur la période juin de l'année 2021. Les 15 points d'échantillonnage sont répartis comme suit :

- Région de Boudouaou
1 forage

- Région de Réghaïa
1 forage et 1 Bis
- Région de Rouïba
1 forage, 2 EAC et 1 Bis
- Région de Dergana « Bordj El-Kiffan »
2 forages et 2 EAC
- Région de Mohammadia
1 EAI et une piscine
- Région d'El-Harrach
1 forage
- Région de Bab-Ezzouar
1 forage

La figure III.1 montre la localisation des différents points de prélèvement d'échantillons d'eau de la région de la Mitidja-Est

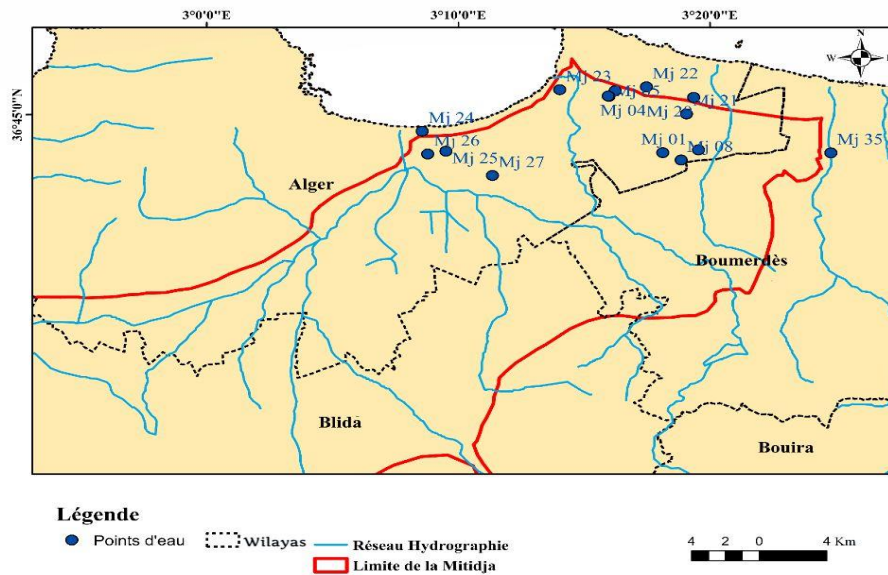


Figure III.1 : Carte de localisation des points d'échantillonnage

Les coordonnées géographiques des points d'eau analysés sont illustrées dans le tableau suivant :

Tableau III.1 : Coordonnées géographiques des points d'eau analysés

Points	Localisation	Activité	X	Y	Z
MJ01	Aissat- Mustapha Réghaia	Seaal (AEP)	3°18'5,97924"	36°43'30,80064"	18m
MJ02	Z.I Rouiba	Seaal (AEP)	30°19'32132"	36°43'36,38856"	19m
MJ03	Bouriah Dergana	Seaal (AEP)	3°16'13,37772"	36°45'54456,12"	4m
MJ04	Bouriah Dergana	Seaal (AEP)	3°15'58,85352"	36°45'41,3928"	6m
MJ05	Bouriah Dergana	Agricole	3°15'56,49"	36°45'41,92"	8m
MJ08	ENROS Réghaia	Seaal	3°18'49,93056"	36°43'137082"	27m
MJ20	H'raoua Rouiba	Agricole	3°19'20,21844"	36°25'38,381"	11m
MJ21	AVIGA Rouiba	Agricole	3°31'75,1402"	36°75'00,8700"	16m
MJ22	H'raoua Rouiba	Agricole	3°29'10,5900"	36°76'75,2833"	16.9m
MJ23	Bordj El-Kiffan	Agricole	3°23'37,1000"	36°76'58,25"	3.6m
MJ24	ARDIS Mohammadia	Piscine ARDIS	3°8'33,33984"	36°44'21,54408"	3m
MJ25	Makoudi Mohammadia	Agricole	3°9'29,99"	36°43'35,26536"	6m
MJ26	El Harrach	Hammam	3°8'46,36572"	36°43'26,63508"	23m
MJ27	Bab Ezzouar	Société impression	3°11'16,8432"	36°42'38,89656"	4m
MJ35	Boudouaou	Agricole	3°41'2952"	36°724801"	18m

Durant notre mission sur le terrain, nous avons procédé au prélèvement d'échantillons dans la zone de la Mitidja Est, en prenant soin qu'ils soient représentatifs c'est-à-dire non hétérogènes et ayant la même composition que l'ensemble du matériau dont ils ont été prélevés. Pour cela, nous avons effectuées des prélèvements instantanés à l'aide d'un seau directement plongé dans le forage, les mesures in-situ ont été faites directement à partir du seau. Pour les analyses faites au laboratoire, nous avons remplis des flacons en polyéthylène PE (afin d'éviter les interactions entre le matériau du flacon et l'eau) avec l'eau à analyser, puis fermés à l'aide d'un couvercle en évitant toute agitation et contact avec l'air.

Pour le transport, nous avons mis les échantillons à l'abri de la lumière jusqu'au laboratoire d'analyse où ils ont été stockés à 4°C afin d'éviter le développement des bactéries jusqu'au moment de l'analyse.

4. Mesures in-situ

Les mesures in-situ permettent d'estimer les conditions du milieu au moment même du prélèvement et ainsi expliquer certains résultats physico-chimiques. Il est préconisé d'étalonner les sondes avant et après chaque campagne d'échantillonnage afin de garantir la justesse de la mesure et de répondre aux exigences énoncées dans les normes. Les paramètres que nous avons mesurés par les sondes durant notre travail réalisé sur le terrain sont représentés dans le tableau suivant :

Tableau III.2 : Paramètres mesurés in-situ

Paramètre mesuré	Appareil utilisé
La température	Une sonde thermomètre Multi 250i de WTW
Le pH	Une sonde de terrain Multi 350i de WTW
La conductivité	Une sonde Multi 350i de WTW
L'oxygène dissous	Une sonde luminescente LDOTM HQ10 de HACH
L'alcalinité	Alcalimètre de terrain WTW
TDS	Une sonde METTLER TOLEDO

4.1. La température

La température est un facteur écologique majeur ; ses variations affectent diverses propriétés de l'eau telles que la densité, la viscosité, l'évaporation, la solubilité des gaz surtout l'oxygène et la vitesse des réactions chimiques et biochimiques.

La mesure de la température est très utile pour les études limnologiques et le calcul des échanges, elle agit aussi comme un facteur physiologique agissant sur le métabolisme de croissance des micro-organismes vivant dans l'eau [38].

En effet, une température élevée favorise la croissance des micro-organismes aquatiques, mais aussi modifie les paramètres organoleptiques de l'eau ; à savoir, le goût, l'odeur, la couleur et la turbidité. Par contre, une température inférieure à 10°C ralentit les réactions chimiques [39].

4.2. Le pH

Le pH mesure la concentration des ions H⁺ dans l'eau, ce paramètre caractérise un grand nombre d'équilibre physico-chimique. La valeur du pH altère la croissance et la reproduction des micro-organismes existants dans une eau, la plupart des bactéries peuvent croître dans une gamme de pH comprise entre 5 et 9, l'optimum est situé entre 6,5 et 8,5, des valeurs de pH inférieures à 5 ou supérieures à 8,5 affectent la croissance et survie des micro-organismes aquatiques selon l'organisation Mondiale de la Santé (OMS) [40].

Tableau III.3 : Classification des eaux d'après leurs pH [40]

pH < 5	Acidité forte liée à la présence d'acides minéraux ou organiques dans les eaux naturelles
pH = 7	pH neutre
7 < pH < 8	Majorité eaux de surfaces
5,5 < pH < 8	Majorité eaux souterraines
pH = 8	Alcalinité forte

4.3. La conductivité

Dans une solution, la conductivité électrique est proportionnelle à la concentration en équivalent-gramme du sel dans la solution, multipliée par le coefficient de dissociation ionique de ce sel. Elle constitue une bonne appréciation des matières en solution [41].

La mesure de la conductivité de l'eau nous permet d'apprécier la quantité des sels dissous dans l'eau (chlorures, sulfates, calcium, sodium, magnésium, etc.). En effet, elle est d'autant plus importante lorsque la charge des sels dissous est importante et que la température de l'eau augmente [40].



Figure III.2 : Conductimètre

4.4. L'oxygène dissous

L'oxygène dissous représente un élément nécessaire de la qualité d'un écosystème aquatique, notamment les eaux souterraines. Sa présence dans les eaux joue un rôle prépondérant dans l'autoépuration des charges polluantes et donc dans le maintien de la vie aquatique. En absence d'oxygène, les dégradations auront lieu en condition anaérobie et il y aura formation de composés indésirables tels que le méthane, le sulfure d'hydrogène, et les acides organiques légers [42].

La concentration de l'oxygène dissous dans une eau naturelle est directement conditionnée par la température, la salinité et la pression atmosphérique (l'altitude) [42]. Une élévation de la température et de la salinité réduit la solubilité de l'oxygène, et inversement une eau froide et douce favorise la dissolution de l'oxygène. Un excès d'oxygène provoque des troubles et même la mort chez les organismes aquatiques. De même, les faibles teneurs en oxygène engendrent des effets néfastes qui peuvent se traduire par des migrations, des adaptations ou par des mortalités massives des organismes [40].



Figure III.3 : Oxymètre

4.5. L'alcalinité

À l'inverse de l'acidité, l'alcalinité d'une eau correspond à la présence de bases et de sels d'acides faibles. Elle est principalement liée aux carbonates, bicarbonates, hydroxydes, borates, silicates, les phosphates et certaines formes de matière organique contribuent légèrement à son alcalinité [43].

L'alcalinité se mesure in-situ par la neutralisation de 10 mL d'eau à analyser par une solution diluée d'acide sulfurique H_2SO_4 . Le point d'équivalence étant déterminé par des indicateurs colorés en poudre (phénolphthaléine et bromocrésol) ajoutés à l'eau préalablement avant le début de l'analyse. Le point équivalent se traduit par un changement de couleur « rose », on notera alors le volume équivalent V_{alc} .



Figure III.4 : Mesure in-situ de l'alcalinité

4.6. TDS

TDS signifie total des solides dissous et représente la concentration totale des substances dissoutes dans l'eau. Il est composé de sels inorganiques et de quelques matières organiques. Les sels inorganiques communs trouvés dans l'eau incluent le calcium, le magnésium, le potassium, le sodium, les carbonates, les nitrates, les bicarbonates, les chlorures et les sulfates [38].



Figure III.5 : Appareil de mesure des TDS

Le tableau III.4 représente les valeurs guides préconisées par l'organisation mondiale de la santé (OMS) des différents paramètres mesurés in-situ.

Tableau III.4 : Les normes des paramètres mesurés in situ fixées par l'OMS [38]

Paramètre mesuré	Valeurs guides (OMS)
La température	25°C
Le pH	6,5-8,5
La conductivité	1500 $\mu\text{s}/\text{cm}$
L'oxygène dissous	$\geq 7 \text{ mg/L}$
L'alcalinité	Pas de normes
TDS	$\leq 300 \text{ mg/L}$

5. Analyses hydro-chimiques

L'analyse de la chimie des eaux constitue un complément indispensable à l'étude hydrogéologique des nappes et à la gestion des ressources en eau. L'objet de cette étude hydro-chimique est de dresser un bilan des connaissances actuelles sur la qualité et les concentrations des eaux souterraines en divers éléments chimiques dont l'élément auquel l'on s'intéresse le plus à savoir les nitrates.

Les échantillons prélevés sont destinés à une analyse chimique complète des éléments majeurs chlorures Cl^- , nitrates NO_3^- , sulfates SO_4^{2-} , phosphates PO_4^{3-} , nitrites NO_2^- et les éléments en traces fluorures F^- et bromures Br^- .

La méthode d'analyse utilisée pour déterminer les concentrations des différents éléments chimiques est la chromatographie ionique par l'intermédiaire du Dionex-120 à colonnes rapides illustré ci-dessous :

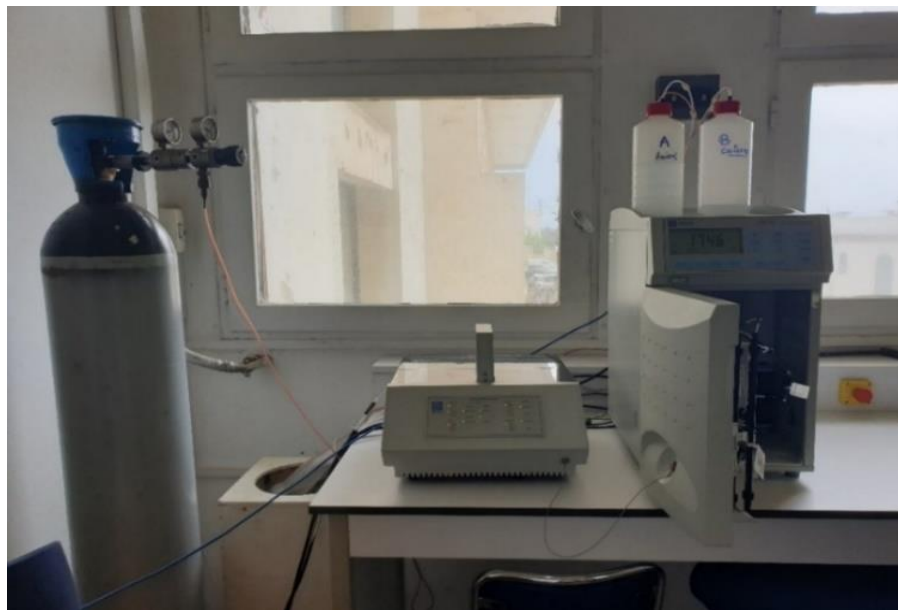


Figure III.6 : Chromatogramme à échanges ioniques « Dionex-120 »

Les caractéristiques des colonnes utilisées pour la séparation par chromatographie ionique, sont mentionnées dans le tableau ci-dessous :

Tableau III.5 : Caractéristiques des colonnes utilisées [29]

Colonne	$d_p(\mu\text{m})$	Relation avec le substrat (%)	Capacité de la colonne ($\mu\text{eq}/\text{colonne}$)	Groupe fonctionnel	Hydrophobie
AS14 4*250 mm	9.0	55	65	Ammonium quaternaire	Moyenne à élevée
AG14 4*50 mm	9.0	55	13	Ammonium quaternaire	Moyenne à élevée

5.1. Préparation de l'éluant

Afin de préparer l'éluant A conçu pour l'analyse des anions, nous aurons besoin du matériel suivant :

- De la verrerie ;
- Une pipette ;
- Un agitateur magnétique ;
- Une fiole à vide ;
- Une pompe à vide (péristaltique).

Pour préparer 1 litre d'éluant, nous avons prélevé un volume de 2 mL d'une solution de bicarbonate de soude NaHCO_3 à 0,5 M et un volume de 7 mL d'une solution de carbonate de sodium Na_2CO_3 à 0,5 M également, que nous avons respectivement introduit dans une fiole jaugée de 1 L puis compléter avec de l'eau dionisée jusqu'au trait de jauge, enfin nous avons agité le mélange afin de l'homogénéiser.

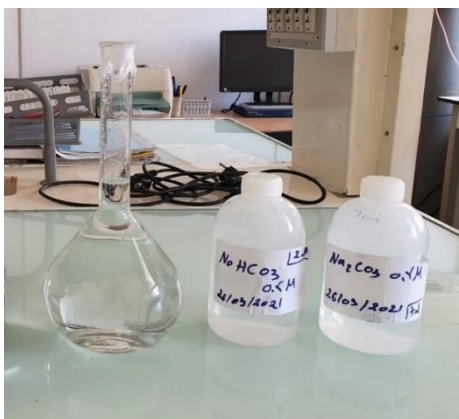


Figure III.7 : Préparation de l'éluant

5.1.1. Dégazage de l'éluant

Il est fortement recommandé de dégazer tous les éluants et de les stocker dans des flacons pressurisés avec un gaz inerte. Ceci permet de prévenir la formation des bulles d'air dans les têtes de pompes et dans la cellule de détection. La procédure du dégazage est la suivante :

- Nous avons placé l'éluant préparé auparavant dans une fiole à vide reliée à la pompe péristaltique ;
- Nous avons dégazé l'éluant à vide pendant 5 min tout en agitant à l'aide d'un agitateur magnétique. Une fois cette opération achevée, nous avons arrêté l'agitation et la pompe puis déconnecter la fiole de la pompe en retirant le tuyau ;
- Nous avons alors placé l'éluant dans un flacon pressurisable en prenant soin de ne pas l'agiter, puis nous l'avons fermé en s'assurant que les filtres en ligne plongeaient au fond du flacon.

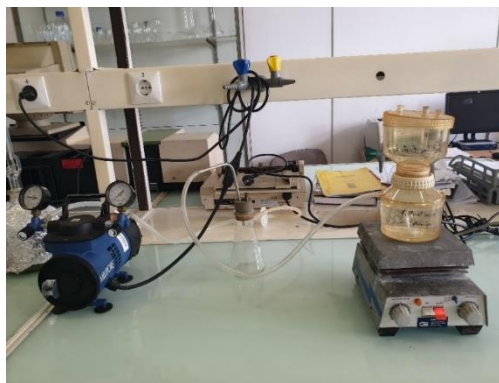


Figure III.8 : Dégazage de l'éluant

5.1.2. Filtration de l'éluant

Toujours filtrer les éluants avant leurs utilisations pour enlever les petites particules qui pourraient contaminer les clapets de la pompe et engendrer des débits erronés.

5.1.3. Pressurisation des flacons d'éluants

Pressuriser les flacons avec un gaz inerte filtré (il est préférable d'utiliser l'hélium). Si l'hélium n'est pas disponible, l'argon ou l'azote peuvent être utilisés.

5.2. Préparation des standards

La composition de la solution mère « Seven anion standard » utilisée pour la séparation des anions est la suivante :

Eau : 99,9 %

Fluorure : 20 mg/l

Chlorure : 30 mg/l

Nitrite : 100 mg/l

Bromure : 100 mg/l

Nitrate : 100 mg/l

Phosphate : 150 mg/l

Sulfate : 150 mg/l

Les standards :

- **1^{er} Std : 1/10** (Level 1) : Nous avons mélangé 1 mL de la solution mère avec 9 mL d'eau dionisée.
- **2^{ème} Std : 1/1** (Level 2) : Nous avons directement pris 1 mL de la solution mère.
- **3^{ème} Std: 1/20** (Level 3) : Nous avons mélangé 1 mL de la solution mère avec 19 mL d'eau dionisée.



Figure III.9 : Préparation des standards

Tableau III.6 : Calibration anionique des standards

Eléments	Temps de retention (min)		
	Level 1 (1/10)	Level 2 (1/1)	Level 3 (1/20)
F ⁻	3,13	3,13	3,13
Cl ⁻	4,25	4,25	4,25
NO ₂ ⁻	4,98	5,00	4,98
Br ⁻	6,18	6,13	6,22
NO ₃ ⁻	7,08	6,95	7,10
PO ₄ ²⁻	8,65	8,58	8,67
SO ₄ ²⁻	10,25	10,18	10,27

5.3. Préparation des échantillons

5.3.1. Flaconnage et stockage

Lors de la mission d'échantillonnage, nous avons pu collectés 15 échantillons dans des flacons en polyéthylène PE à haute densité qui ont été vigoureusement nettoyés avec de l'eau dionisée. Etant donné que les échantillons ne sont pas analysés le jour même, nous les avons alors filtrés à l'aide de filtres de 0,45 µm immédiatement après leurs collectes au risque que des bactéries changent la concentration des ions au cours du temps. Une fois la mission achevée, nous les avons stockés à une température de 4°C afin d'éviter le développement de bactéries.

5.3.2. Prétraitement

Avant d'injecter les échantillons dans le Dionex-120, il est important de les filtrer une deuxième fois. En cas d'échantillons contenant à haute concentration des espèces interférentes, procéder à un prétraitement en utilisant les cartouches OnGuard Dionex.

5.3.3. Dilution

Dans le cas où la conductivité de certains échantillons dépasse 2000 $\mu\text{s}/\text{cm}$, il est préconisé de procéder à une dilution des échantillons par l'eau dionisée ou par l'éluant. Ce dernier, étant plus recommandé car il minimise l'effet du pic négatif de l'eau en début de chromatogramme.

Dans notre cas, nous avons procédé à la dilution des échantillons suivants : MJ₀₅, MJ₂₃, MJ₂₄ et MJ₂₇ avec les valeurs respectives de conductivité (2540, 2770, 2990 et 2700 $\mu\text{s}/\text{cm}$). En ce qui concerne les échantillons qui dépassent légèrement 2000 $\mu\text{s}/\text{cm}$, nous n'avons pas eu besoin de faire une dilution.

5.3.4. Mode opératoire

Les conditions opératoires pour l'analyse des anions se présentent comme ceci :

- Le débit = 1 mL/min
- La pression allant de 1500 jusqu'à 1750 psi
- La conductivité entre 15 et 18 $\mu\text{s}/\text{cm}$
- La température du chromatogramme « Dionex-120 » fixée à 40°C.

Pour l'analyse des échantillons par chromatographie ionique, nous avons pris la disquette à tubes de l'échantillonneur automatique, nous avons rempli les tubes adéquats à tour de rôle avec les blancs (eau dionisée) pour l'élimination des traces, les standards pour la calibration et la référence et enfin les échantillons à analyser puis nous avons procédé à une filtration à 0,45 μm , ensuite nous les avons replacé dans la disquette et directement dans l'échantillonneur afin de démarrer l'analyse qui dure environ 15 min pour chaque prise d'essai.

5.4. Mesure alcalinité au laboratoire

L'utilisation de la méthode potentiométrique pour le dosage des bicarbonates HCO_3^- offre de nombreux avantages, elle évite toutes erreurs d'estimations particulières aux méthodes utilisant des indicateurs colorés. En outre, elle est particulièrement intéressante dans le cas d'eaux troubles ou colorées.

5.4.1.Principe du dosage

Les carbonates n'existant qu'à un $\text{pH} > 8,3$ et les bicarbonates si $4,4 < \text{pH} < 8,3$, il est donc facile de savoir, au cours d'un dosage acidimétrique doublé d'une mesure continue du pH, à quel moment ces ions sont encore ou non présents dans l'échantillon.

5.4.2.Réactifs utilisés

- Solution tampons $\text{pH} = 4$ et $\text{pH} = 7$.
- Solution d'acide sulfurique H_2SO_4 à 0,01 N.

5.4.3.Mode opératoire

Nous avons tout d'abord calibré le pH mètre à l'aide de la solution tampon $\text{pH} = 7$ ensuite avec celle du $\text{pH} = 4$, une fois la calibration faite, nous avons mesuré le pH de chaque échantillon en prenant soin de nettoyer à chaque fois la sonde.

En ce qui concerne les bicarbonates, nous avons pris 20 mL de chaque échantillon à analyser lequel nous avons titré avec une solution d'acide sulfurique H_2SO_4 à 0,01 N jusqu'à obtention d'un $\text{pH} = 4,5$ signe de présence des bicarbonates dans la solution, nous avons alors noté le volume d'acide versé $V_{\text{H}_2\text{SO}_4}$.

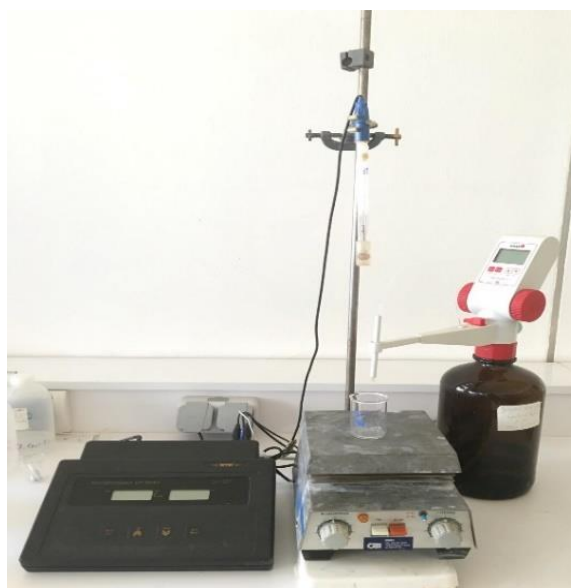


Figure III.10 : Matériels de mesure de l'alcalinité

5.4.4. Calculs

Pour le calcul du facteur de correction f , nous avons procédé à la titration par l'acide sulfurique H_2SO_4 à 0,01 de 20 mL d'un standard qui constitue une solution de carbonates Na_2CO_3 à 0,01 N. le volume d'acide versé est de 18,88 mL.

$$f = \frac{V_{Na_2CO_3}(mL) * N}{V_{H_2SO_4}(mL) * N} \quad \text{Équation 15}$$

Pour le calcul de la concentration en bicarbonates, nous avons utilisé la formule suivante :

$$[HCO_3^-]_{\left(\frac{meq}{L}\right)} = \frac{V_{H_2SO_4}(mL) * N * f * 10^3}{V_{\text{échantillon}}(mL)} \quad \text{Équation 16}$$

Pour obtenir la concentration en mg/L, nous avons procédé de cette façon :

$$[HCO_3^-]_{\left(\frac{mg}{L}\right)} = [HCO_3^-]_{\left(\frac{meq}{L}\right)} * 61,01 \quad \text{Équation 17}$$

6. Analyses paramétriques

6.1. Effet du débit

Dans le but d'observer l'influence du débit sur l'analyse par chromatographie ionique, nous avons procédé à l'analyse du même échantillon qui constitue dans notre cas le standard (1/10) par l'éluant préparé auparavant pour différents débits dont :

- 1^{er} échantillon : débit 1 mL/min
- 2^{ème} échantillon : débit 0,7 mL/min
- 3^{ème} échantillon : débit 1,3 mL/min



Figure III.11 : Mode opératoire effet du débit

6.2. Effet de la force ionique FI

Afin de visualiser l'emprise de la force ionique sur la chromatographie ionique, nous avons procédé à l'analyse du même échantillon (standard 1/10) par différents éluants dont la force ionique diffère pour 1 L d'éluant :

- 1^{er} éluant : 2 mL NaHCO₃ et 7 mL Na₂CO₃
- 2^{ème} éluant : 1 mL NaHCO₃ et 3 mL Na₂CO₃
- 3^{ème} éluant : 4 mL NaHCO₃ et 10 mL Na₂CO₃



Figure III.12 : Mode opératoire effet de la force ionique

Chapitre IV. Résultats et interprétations

Nous avons dédié ce dernier chapitre, à l'exposition des résultats et des interprétations obtenues suite aux différentes méthodes mise en place dans le chapitre III, en indiquant les diverses mesures et types d'analyses utilisées dans l'interprétation des résultats.

1. Résultats et discussions des paramètres physico-chimiques

Les résultats des mesures des paramètres physico-chimiques dans les différents points échantillonnés au niveau de la Mitidja MJ, sont illustrés dans le tableau suivant :

Tableau IV.1 : Résultats des mesures in-situ

Point	Température (°C)	pH	Conductivité (µs/cm)	Oxygène dissous (Mg/L)	Alcalinité (mg/L)	TDS (mg/L)
MJ01	23	7,38	1616	8,3	190	809
MJ02	22,4	7,47	2130	7,2	347	1040
MJ03	21,4	7,47	1443	9,2	235	701
MJ04	20,6	7,33	2210	8,5	240	1070
MJ05	20,6	7,3	2540	7,4	/	1360
MJ08	21,4	7,33	2050	10	282	1060
MJ20	20,5	7,07	1949	/	356	965
MJ21	21	7,35	1711	/	225	844
MJ22	21,2	7,13	1810	/	305	883
MJ23	20	7,07	2770	/	350	1330
MJ24	22	7,8	2990	/	257	1550
MJ25	21	7,28	1450	/	306	712
MJ26	23	7,7	2070	/	419	5750
MJ27	21,6	7,26	2700	/	377	920
MJ35	20	7,24	1469	/	435	926
Moyenne	21,31	7,35	2060,53	8,43	308,86	1328,00

Remarque : certaines valeurs de l'oxygène dissout n'ont pas été mentionnées par cause de panne du matériel en plein campagne d'échantillonnage.

1.1. La température

Les températures des eaux de la Mitidja sont comprises entre 20 et 23 °C avec une moyenne de 21,31 °C. Les valeurs maximales correspondent aux sources MJ₀₁ et MJ₂₆ situées respectivement à Aissat-Mustapha Réghaïa et à El-Harrach avec une température de 23 °C.

Tous les points échantillonnés respectent la norme décrite par l'OMS à savoir $T \leq 25$ °C [38].

1.2. Le pH

Le pH des eaux de la nappe de Mitidja varie entre 7,07 et 7,8 avec une moyenne de 7,35. Ces valeurs sont proches de la neutralité et répondent aux normes représentées par l'OMS [38].

1.3. La conductivité

Pour les eaux de la Mitidja, les valeurs de la conductivité s'échelonnent de 1443 à 2990 $\mu\text{S}/\text{cm}$ avec une moyenne de 2060,53 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Les valeurs les plus élevées ont été enregistrées au niveau des forages suivants (MJ₀₅, MJ₂₃, MJ₂₄ et MJ₂₇) avec les valeurs respectives suivantes (2540, 2770, 2990 et 2700 $\mu\text{S}/\text{cm}$), ces mesures ont été réalisées dans les régions de Bordj El-Kiffan, Mohammadia et Bab Ezzouar.

Une conductivité élevée est un signe d'une importante minéralisation, cependant les résultats obtenus restent relativement proches de la norme pour la plupart des échantillons analysés.

1.4. L'oxygène dissous

La mesure de l'oxygène dissous dans les points suivants : MJ₀₁, MJ₀₂, MJ₀₃, MJ₀₄, MJ₀₅, MJ₀₈ a donné les valeurs respectives suivantes : 8,3 - 7,2 - 9,2 - 8,5 - 7,4 et 10. Ces dernières sont conformes aux normes soit $\text{O}_2 \geq 7$ mg/L et assurent le maintien de la vie aquatique.

1.5. L'alcalinité

La moyenne de l'alcalinité mesurée aux différents points d'échantillonnage est de 308,86 mg/L avec une échelle qui va de 190 mg/L enregistrée à MJ₀₁ jusqu'à 435 mg/L enregistrée au point MJ₃₅.

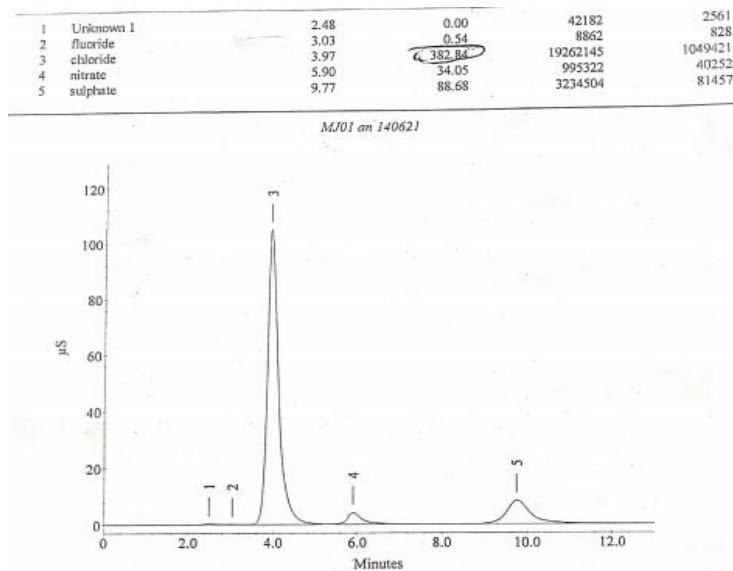
Même si l'alcalinité n'a pas de normes exactes définies, mais de fortes teneurs en cette dernière agisse directement sur le pH. En effet, le titre alcalimétrique contribue à la stabilisation du pH, c'est ce qu'on appelle le pouvoir tampon.

1.6. TDS

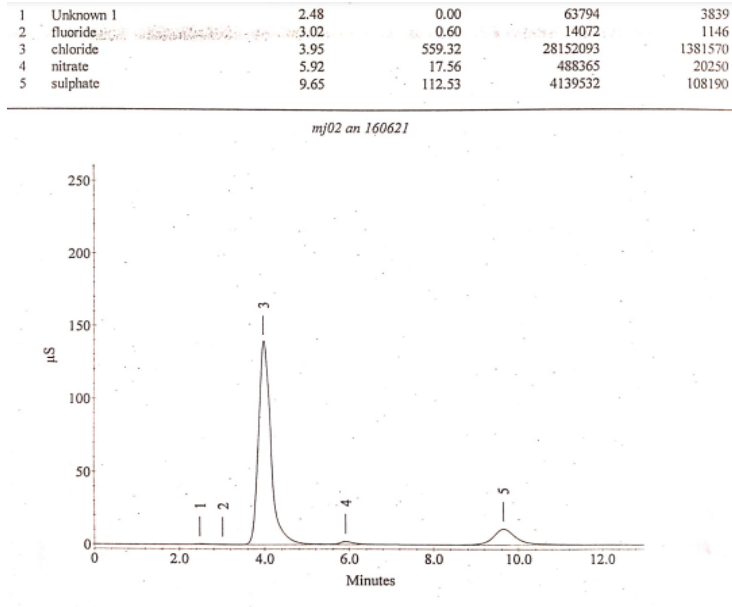
Les valeurs de TDS des eaux de la Mitidja sont comprises entre 701 et 5750 mg/L avec une moyenne de 1328 mg/L. nous avons enregistré quelques points jugés passables dont le TDS est compris entre 700 et 900 mg/L aux points suivants : MJ₀₁, MJ₀₃, MJ₂₀, MJ₂₁, MJ₂₂, MJ₂₅, MJ₂₇ et MJ₃₅. Pour les autres points, le TDS est très élevé (> 1000 mg/L) ceci indique que des polluants nuisibles comme le fer, le manganèse, le sulfate, le bromure et l'arsenic peuvent être présent dans l'eau [44].

2. Résultats et discussions des analyses hydro-chimiques

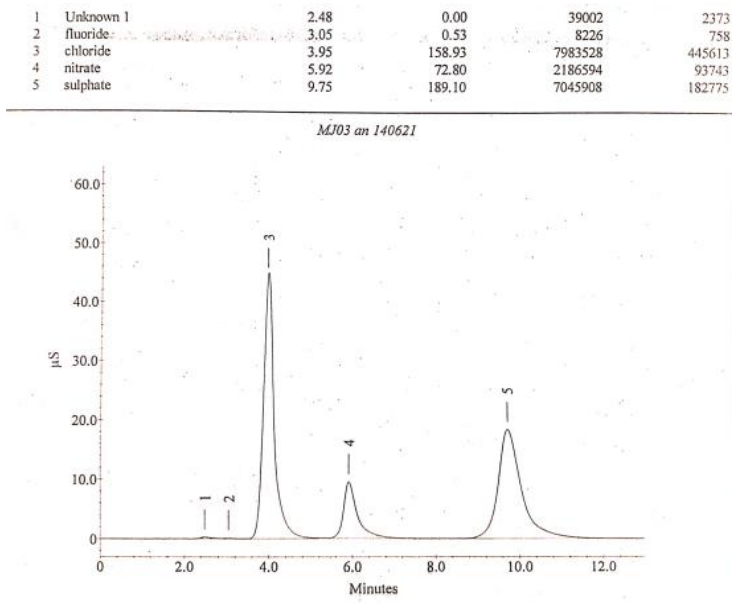
L'analyse hydro-chimique des différents échantillons par chromatographie ionique, nous a permis d'obtenir les graphes suivants :



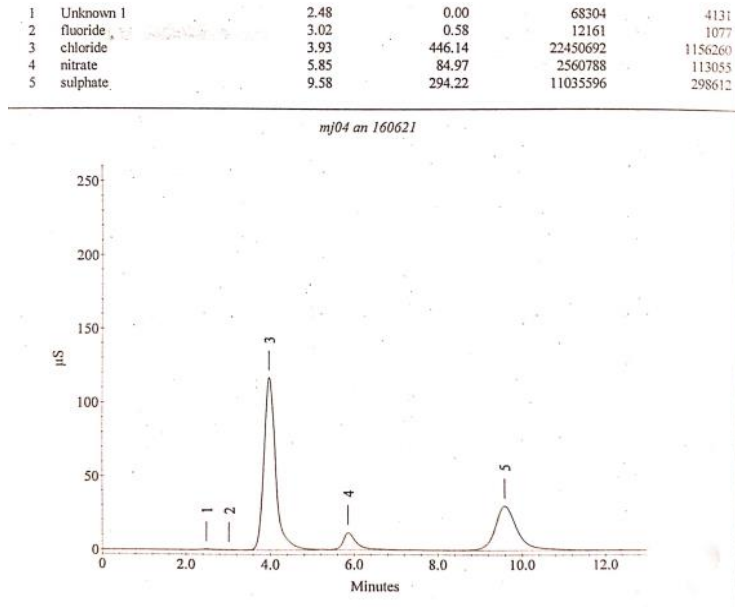
Graphe IV.1 : Analyse par chromatographie ionique MJ₀₁



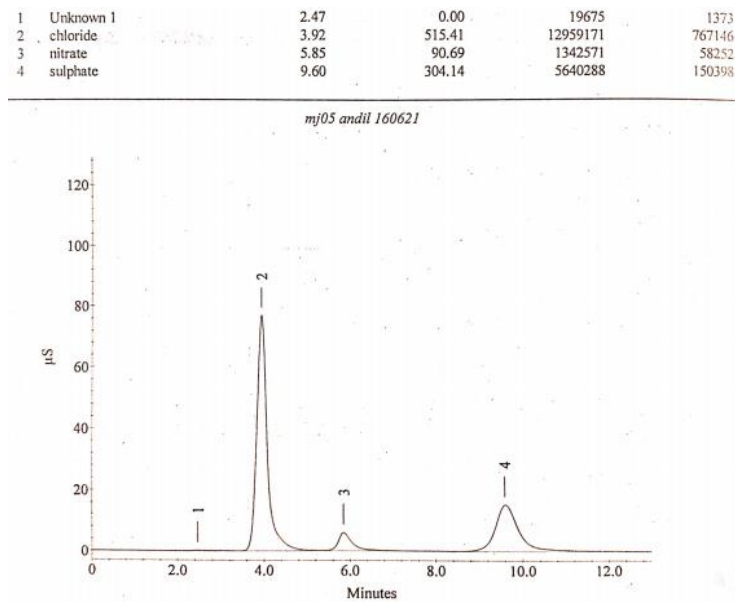
Grphe IV.2 : Analyse par chromatographie ionique MJ02



Grphe IV.3 : Analyse par chromatographie ionique MJ03

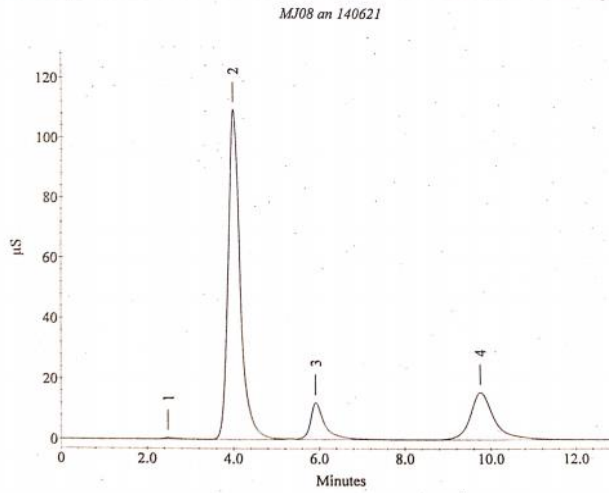


Grphe IV.4 : Analyse par chromatographie ionique MJ04



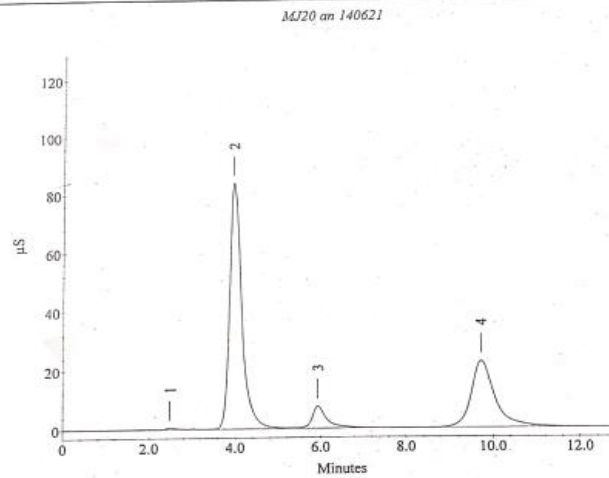
Grphe IV.5 : Analyse par chromatographie ionique MJ05

1	Unknown 1	2.48	0.00	62470	3887
2	chloride	3.98	424.94	21383222	1095206
3	nitrate	5.92	92.30	2785890	119428
4	sulphate	9.77	162.73	6044839	155862

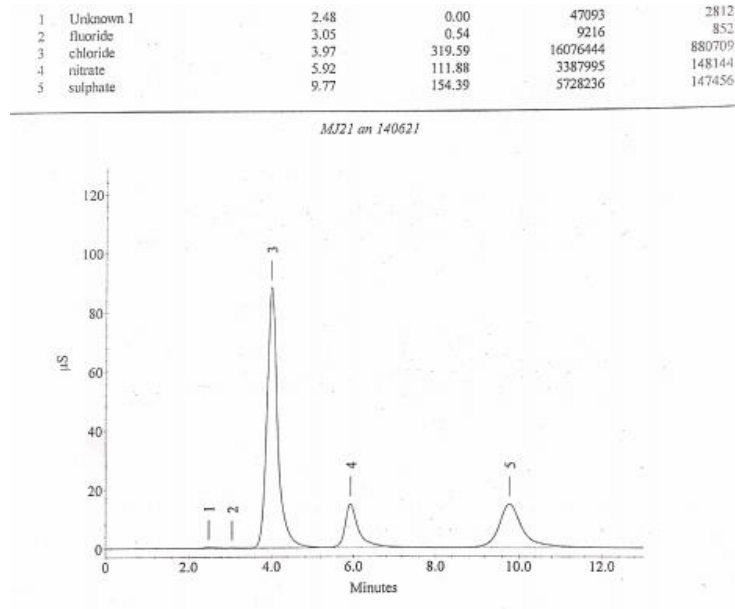


Grphe IV.6 : Analyse par chromatographie ionique MJ08

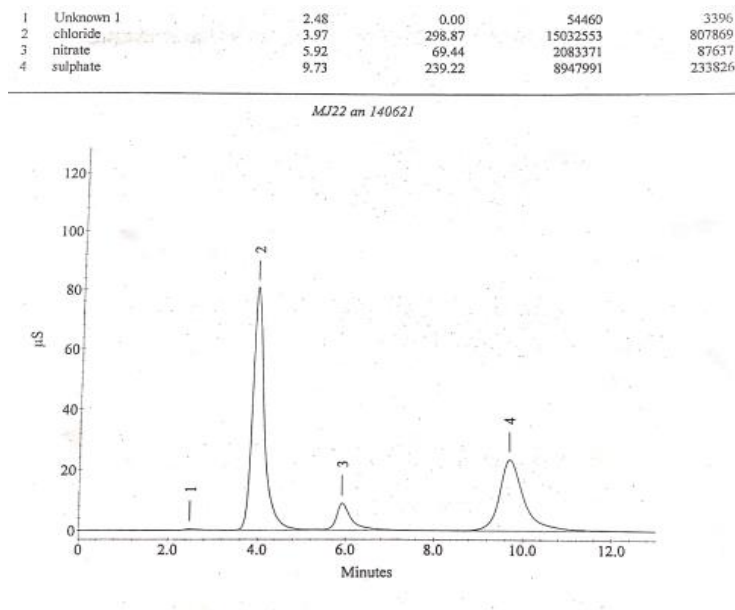
1	Unknown I	2.48	0.00	64061	3957
2	chloride	3.98	328.49	16524595	837793
3	nitrate	5.93	58.74	1754338	73666
4	sulphate	9.75	229.55	8580845	224158



Grphe IV.7 : Analyse par chromatographie ionique MJ20

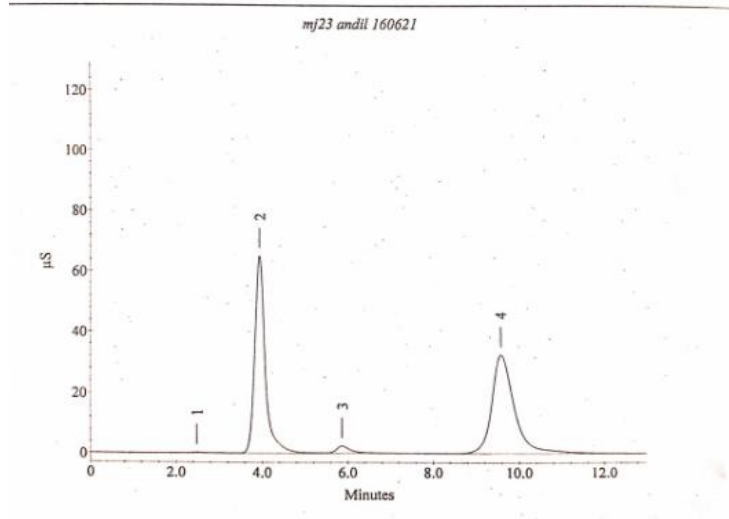


Grphe IV.8 : Analyse par chromatographie ionique MJ₂₁



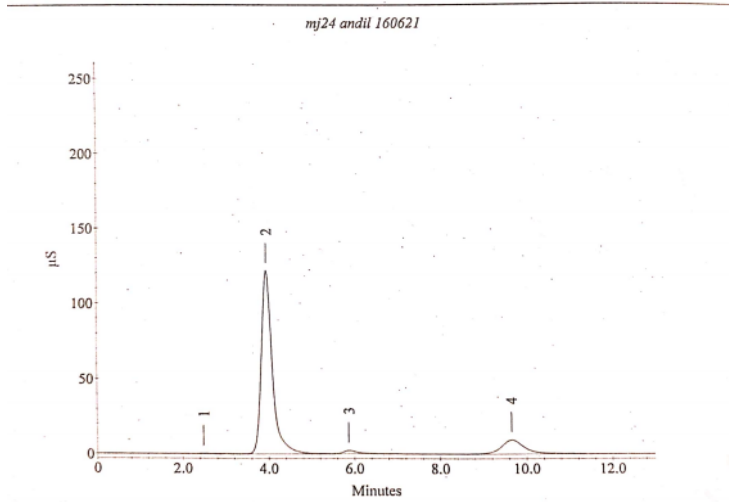
Grphe IV.9 : Analyse par chromatographie ionique MJ₂₂

1	Unknown 1	2.48	0.00	31689	2099
2	chloride	3.92	436.24	10965150	646369
3	nitrate	5.87	38.58	541510	23332
4	sulphate	9.60	630.78	11839016	322544

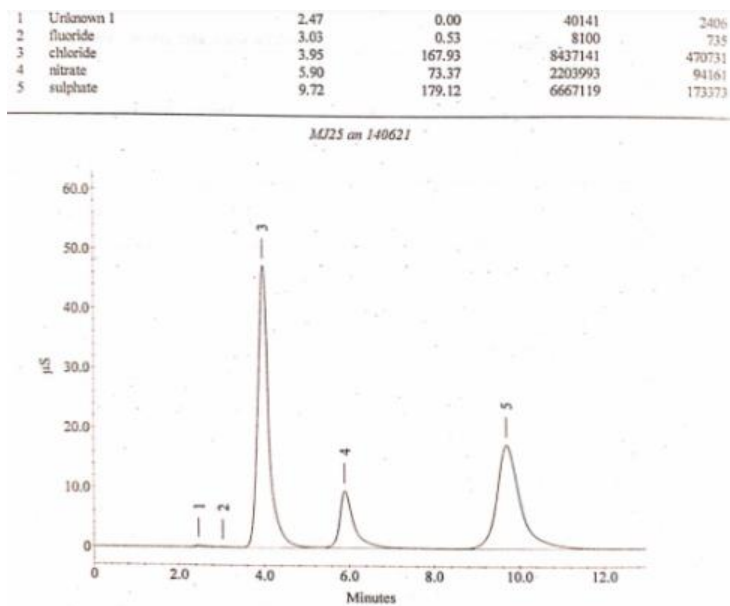


Grphe IV.10 : Analyse par chromatographie ionique MJ23

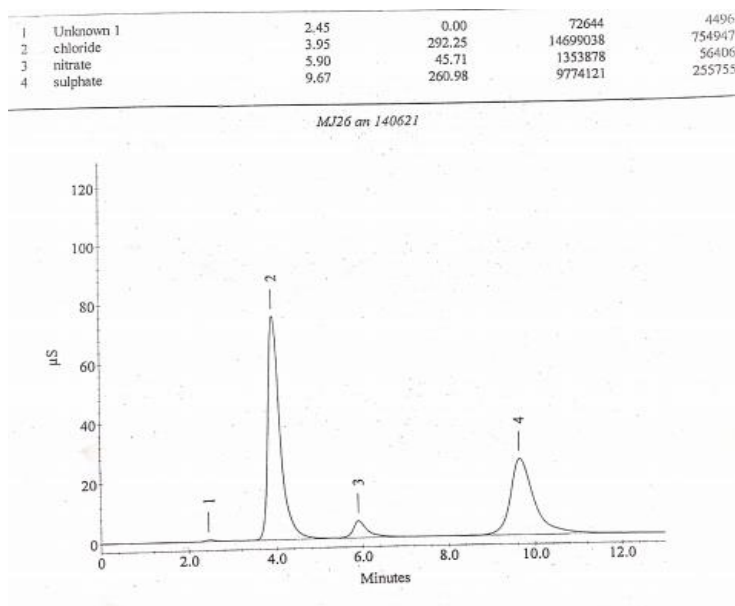
1	Unknown 1	2.48	0.00	33180	2203
2	chloride	3.93	854.34	21495415	1207813
3	nitrate	5.87	35.31	491296	21242
4	sulphate	9.65	194.26	3555073	93316



Grphe IV.11 : Analyse par chromatographie ionique MJ24

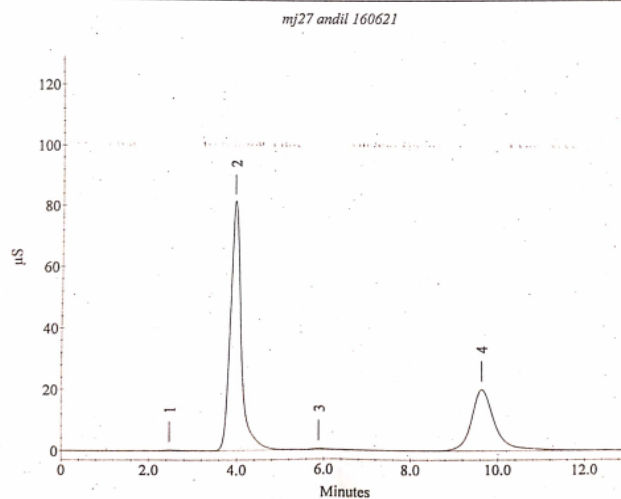


Grphe IV.12 : Analyse par chromatographie ionique MJ25



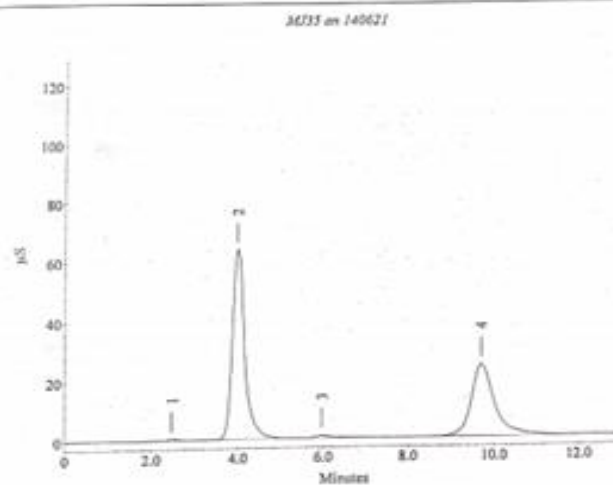
Grphe IV.13 : Analyse par chromatographie ionique MJ26

1	Unknown 1	2.47	0.00	29391	1925
2	chloride	3.92	557.36	14015621	807793
3	nitrate	5.88	7.49	63574	3127
4	sulphate	9.63	395.47	7373421	198675



Grphe IV.14 : Analyse par chromatographie ionique MJ₂₇

1	Unknown 1	2.47	0.00	66163	4035
2	chloride	3.98	256.04	12875557	636283
3	nitrate	5.97	7.60	182073	7929
4	sulphate	9.72	246.42	9221234	241574



Grphe IV.15 : Analyse par chromatographie ionique MJ₃₅

Le tableau IV.2 représente les résultats des analyses hydro-chimiques des ions majeurs et de l'ion en trace F⁻ exprimés en mg/L.

Tableau IV.2 : Résultats analyses hydro-chimiques

Référence	F ⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻
	Mg/L				
MJ ₀₁	0,54	187,69	34,05	88,68	314,32
MJ ₀₂	0,6	314,62	17,56	112,53	388,93
MJ ₀₃	0,53	139,22	72,8	189,1	374,72
MJ ₀₄	0,58	225,79	84,97	294,22	366,97
MJ ₀₅	0	291,43	90,69	304,14	374,72
MJ ₀₈	0	261,47	92,3	162,73	396,01
MJ ₂₀	0	201,75	58,74	229,55	282,28
MJ ₂₁	0,54	163,01	111,88	154,39	224,69
MJ ₂₂	0	169,36	69,44	239,22	276,89
MJ ₂₃	0	323,73	38,58	630,78	343,27
MJ ₂₄	0	792,25	35,31	194,26	320,86
MJ ₂₅	0,53	132,92	73,37	179,12	289,09
MJ ₂₆	0	177,28	45,71	260,98	436,61
MJ ₂₇	0	517,83	7,49	395,47	413,06
MJ ₃₅	0	256,04	7,6	246,42	427,81

Les eaux naturelles contiennent des ions en quantité plus ou moins importante, ces derniers se divisent en cations et en anions majeurs et mineurs auxquels nous nous intéressons.

Dans notre cas, les anions majeurs constituent les bicarbonates HCO₃⁻ avec une moyenne de 348,68 mg/L et les anions mineurs représentent les fluorures F⁻ avec une moyenne de 0,22 mg/L.

Les normes de potabilité de l'eau fixées par l'OMS sont illustrées dans le tableau IV.3 [45] :

Tableau IV.3 : Normes de potabilité de l'eau fixées par l'OMS [45]

Paramètre	Normes OMS en mg/L
F ⁻	1,5
Cl ⁻	250
NO ₃ ⁻	50
SO ₄ ²⁻	250
HCO ₃ ⁻	Aucune norme légale

2.1. Fluorures (F⁻)

L'analyse en traces des fluorures enregistre plusieurs points dont la teneur en ces derniers est nulle, d'autres avec des teneurs allant de 0,53 jusqu'à 0,6 mg/L avec une moyenne de 0,22 mg/L. la norme étant de 1,5 mg/L, les valeurs obtenues sont alors conformes à cette dernière citée par l'OMS.

Le fluor dans l'eau des nappes phréatiques, comme beaucoup d'éléments, peut tirer son origine de quatre facteurs : des apports atmosphériques par les pluies et/ou les retombées sèches, la perte d'eau des pluies infiltrées, par évapotranspiration et enfin des contaminations anthropiques [46].

2.2. Chlorures (Cl⁻)

Les teneurs en chlorures mesurées sont comprises entre 132,92 mg/L et 792,25 mg/L avec une moyenne de 276,96 mg/L. Nous remarquons que la plupart des points d'eaux prélevés présentent des valeurs en chlorures qui ne s'éloignent pas trop de la norme fixée par l'OMS (250 mg/L). Pour d'autres points tels que MJ₀₂, MJ₂₃, MJ₂₄ et MJ₂₇, les concentrations en chlorures dépassent largement la norme ceci peut être expliqué par le fait que les eaux souterraines de la Mitidja-Est sont fortement salines et sont touchées par le phénomène d'intrusion marine.

La source principale de chlorures dans les eaux est due à la dissolution des roches sédimentaires qui se sont déposées en milieu marin et qui n'ont pas été complètement lessivées, l'invasion d'eau de mer, ainsi que les phénomènes d'évaporation sont généralement des sources des chlorures possibles [47].

2.3. Nitrates (NO_3^-)

Les teneurs en ions nitrates dans les eaux souterraines de la Mitidja varient entre 7,49 et 111,88 mg/L avec une moyenne de 56,03 mg/L. Pour certains points d'échantillonnages tels que MJ₀₃, MJ₀₄, MJ₀₅, MJ₀₈, MJ₂₀, MJ₂₁, MJ₂₂ et MJ₂₅ ; les teneurs en nitrates sont assez élevées et dépassent la norme fixée par l'organisation mondiale de la santé OMS (50 mg/L), nous pouvons expliquer cela par l'utilisation excessive des engrais, des fertilisants synthétiques et de fumiers [48]. Les autres points montrent des concentrations en dessous de la norme, rendant l'eau conforme à la norme de potabilité.

L'ion nitrate est la forme la plus oxydée de l'azote. Les sources naturelles principales des nitrates sont les pluies et les interactions du sol avec la végétation. Les sources anthropiques sont par ailleurs nombreuses, le plus souvent liées au lessivage d'engrais, à l'élevage et aux rejets domestiques et industriels [49].

2.4. Sulfates (SO_4^{2-})

Les résultats des teneurs en sulfates montrent que la majorité des eaux analysées sont conformes aux normes admissibles (250mg/L), à l'exception des échantillons suivants (MJ₀₅, MJ₂₃ et MJ₂₇) pour lesquelles ces concentrations respectives sont inquiétantes 304,14 mg/L, 630,78 mg/L et 395,47 mg/L ; cette présence excessive des sulfates dans les eaux souterraines est généralement d'origine naturelle, mais peuvent également avoir une origine anthropique, et être présents dans l'eau via les effluents industriels, l'utilisation abusive des engrais chimiques et les dépôts d'origine atmosphérique [50].

L'analyse des sulfates dans les 15 points, enregistre une moyenne de 245,44 mg/L, globalement la région de la Mitidja-Est ne souffre pas d'excès de sulfates dans ses eaux souterraines.

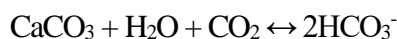
La présence des sulfates dans l'eau est liée à la dissolution des formations gypseuse et évaporitiques, selon la relation [51] :



2.5. Bicarbonates (HCO_3^-)

Les teneurs en bicarbonates dans les eaux souterraines de la Mitidja varient entre 224,69 et 436,61 mg/L avec une moyenne de 348,68 mg/L. L'eau peut contenir des quantités plus ou moins élevées de bicarbonates en fonction des types de sols qu'elle traverse (infiltration) ou sur lesquels elle s'écoule (ruissellement) [52].

La présence des bicarbonates dans la région est due à la dissolution des formations carbonatées, selon la réaction suivante :



3. Résultats mesure de l'alcalinité au laboratoire

Les résultats des teneurs en bicarbonates ont été obtenues par la mesure de l'alcalinité au niveau du laboratoire, cette mesure nous a permis d'établir des calculs à partir des équations 15, 16 et 17 du chapitre III. Les résultats sont reportés dans le tableau IV.4 :

Tableau IV.4 : Résultats des mesures de l'alcalinité au laboratoire

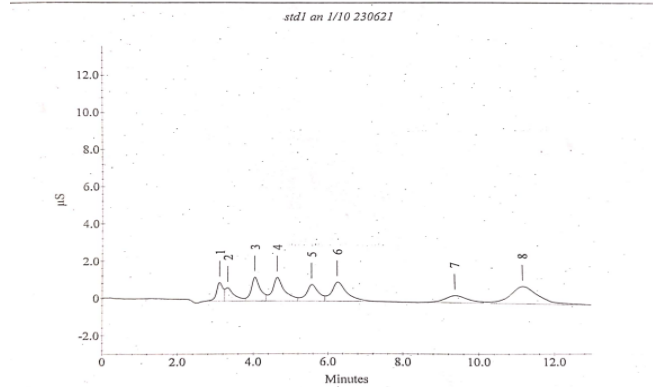
Référence	PH	V H ₂ SO ₄ (mL)	[HCO ₃ ⁻] (meq/L)	[HCO ₃ ⁻] (mg/L)
Std	9	18,88	f = 1,059	/
MJ₀₁	7,28	9,73	5,152	314,32
MJ₀₂	6,87	12,04	6,375	388,93
MJ₀₃	5,68	11,60	6,142	374,72
MJ₀₄	7,05	11,36	6,015	366,97
MJ₀₅	6,87	11,60	6,142	374,72
MJ₀₈	6,94	12,26	6,491	396,01
Std	/	21,5	f = 0,930	/
MJ₂₀	7,23	9,95	4,626	282,28
MJ₂₁	6,97	7,92	3,682	224,69
MJ₂₂	7,40	9,76	4,538	276,89
MJ₂₃	6,87	12,10	5,626	343,27
MJ₂₄	7,24	11,31	5,259	320,86
MJ₂₅	7,23	10,19	4,738	289,09
MJ₂₆	7,24	15,39	7,156	436,61
MJ₂₇	7,21	14,56	6,770	413,06
MJ₃₅	7,02	15,08	7,012	427,81

4. Résultats et interprétations des analyses paramétriques

Dans le but de visualiser l'influence d'un changement des paramètres sur le temps de rétention t_R , nous avons effectué des manipulations sur le même échantillon std (1/10), les résultats obtenus sont mentionnés ci-dessous :

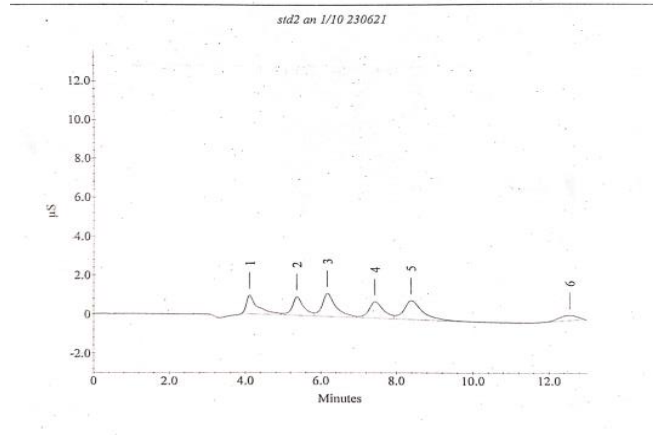
4.1. Effet du débit

1	Unknown 1	3.10	0.00	116425	9913
2	fluoride	3.32	1.96	120701	7074
3	chloride	4.03	4.65	212253	12686
4	nitrite	4.63	11.25	291030	12601
5	bromide	5.57	11.00	203166	8805
6	nitrate	6.27	11.21	293252	10209
7	phosphate	9.40	14.94	155197	3745
8	sulphate	11.18	15.91	472335	9265

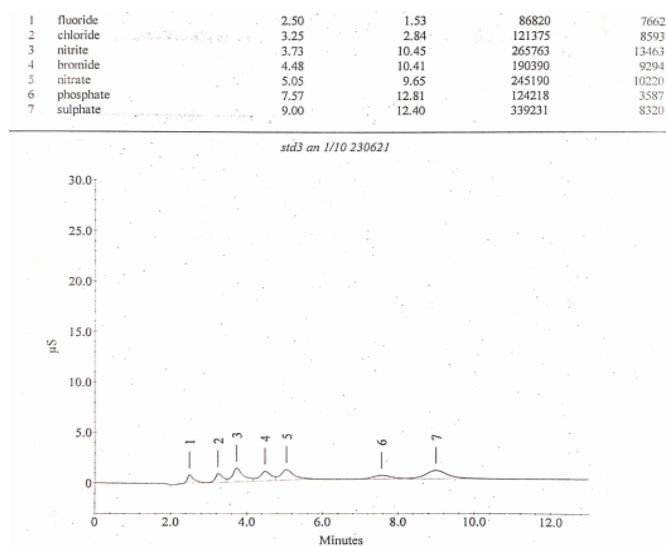


Graphes IV.16 : Effet du débit « 1 mL/min »

1	chloride	4.12	4.37	198165	9457
2	nitrite	5.37	8.22	195196	9327
3	bromide	6.18	15.20	294712	11634
4	nitrate	7.45	8.89	221860	8281
5	phosphate	8.40	26.51	323137	9582
6	sulphate	12.55	5.68	84296	2524



Graphes IV.17 : Effet du débit « 0,7 mL/min »



Graphe IV.18 : Effet du débit « 1,3 mL/min »

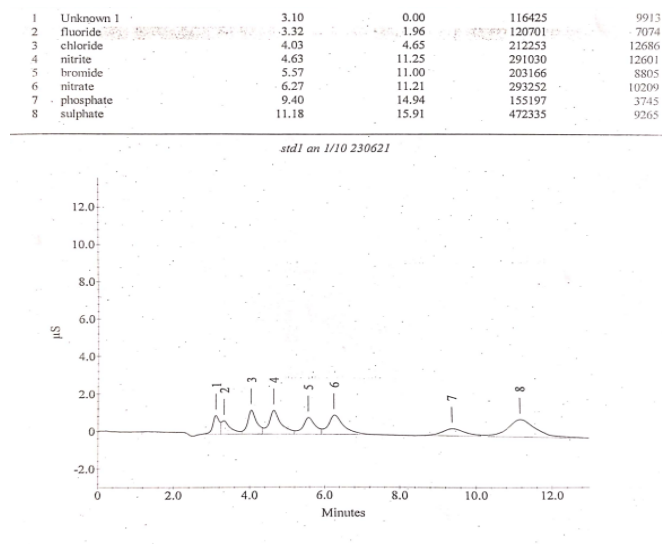
Le tableau IV.5 récapitule les données obtenues à partir des graphes de la variation du débit.

Tableau IV. 5 : Effet du débit

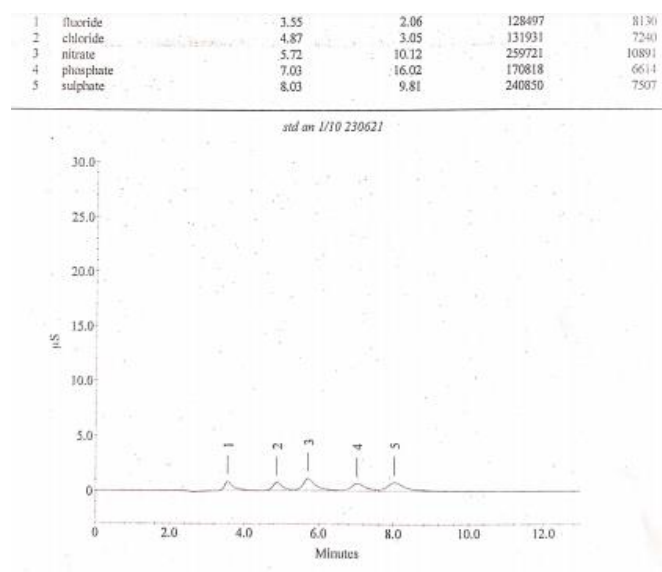
	F ⁻	Cl ⁻	NO ₂ ⁻	Br ⁻	NO ₃ ⁻	PO ₄ ²⁻	SO ₄ ²⁻
Débit 1 mL/min	3,32	4,03	4,63	5,57	6,27	9,40	11,18
Débit 0,7 mL/min	/	4,12	5,37	6,18	7,45	8,40	12,55
Débit 1,3 mL/min	2,50	3,25	3,73	4,48	5,05	7,57	9,00

Les graphes obtenus démontrent que le débit varie inversement au temps de rétention t_R , en effet au fur et à mesure que le débit augmente, le temps de rétention t_R diminue. Nous pouvons expliquer ce phénomène par l'augmentation de la vitesse d'élution et de l'échange ionique entraînant une séparation des différents constituants plus rapidement.

4.2. Effet de la force ionique FI



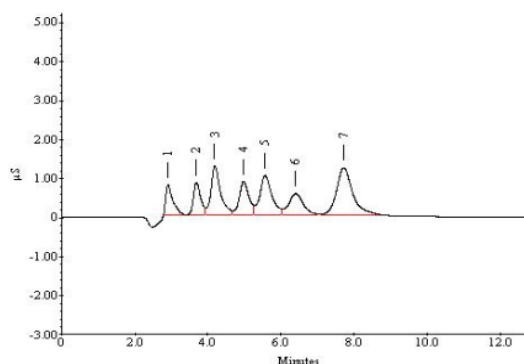
Graphe IV.19 : Effet de la FI « 2 mL NaHCO₃ avec 7 mL Na₂CO₃ »



Graphe IV.20 : Effet de la FI « 1 mL NaHCO₃ avec 3 mL Na₂CO₃ »

1	fluoride	2,90	1,80	108499	7730
2	chlorure	3,68	2,74	116494	8381
3	nitrite	4,18	9,33	230459	12485
4	bromure	4,97	8,99	159407	8523
5	nitrate	5,57	9,21	231685	10125
6	phosphate	6,40	14,45	148116	5454
7	sulfate	7,72	13,14	367434	12069

nd an 1/10 230521



Graphes IV.21 : Effet de la FI « 4 mL NaHCO₃ avec 10 mL Na₂CO₃ »

Le tableau IV.6 récapitule les données obtenues à partir des graphes de la variation de la force ionique FI.

Tableau IV. 6 : Effet de la force ionique FI

	F ⁻	Cl ⁻	NO ₂ ⁻	Br ⁻	NO ₃ ⁻	PO ₄ ²⁻	SO ₄ ²⁻
FI «2 mL NaHCO₃ avec 7 mL Na₂CO₃»	3,32	4,03	4,63	5,57	6,27	9,40	11,18
FI «1 mL NaHCO₃ avec 3 mL Na₂CO₃»	3,55	4,87	/	/	5,72	7,03	8,03
FI «4 mL NaHCO₃ avec 10 mL Na₂CO₃ »	2,90	3,68	4,18	4,97	5,57	6,40	7,72

D'après les résultats obtenus, nous remarquons que la force ionique FI varie inversement au temps de rétention t_R , nous pouvons en conclure que la concentration est un paramètre essentiel permettant de réduire le temps d'analyse et d'améliorer la résolution de façon significative sans perte d'efficacité.

Cependant, nous distinguons certaines erreurs de mesure quant aux nitrates, phosphates et sulfates où le temps de rétention en présence du 2^{ème} éluant (1 mL NaHCO₃ avec 3 mL Na₂CO₃) est considérablement faible, or c'est l'éluant le moins concentré. Nous pouvons classer ces erreurs comme étant techniques, car l'appareil « Dionex-120 » avait déjà des perturbations lors des analyses.

CONCLUSION GENERALE

Dans le contexte de la gestion et la préservation des ressources en eau souterraines, nous avons dirigés notre étude vers l'évaluation de la qualité physico-chimique de ces dernières.

Le cadre d'application de ce travail est la plaine de la Mitidja Est, dont l'aquifère présente des niveaux de pollution alarmants, notamment par les nitrates. Ces derniers figurent parmi les polluants les plus problématiques des eaux souterraines, en raison de leurs diverses sources, ce qui en fait d'eux des polluants très communs.

Cet accomplissement, nous a permis d'acquérir des connaissances dans le cadre théorique, comme dans le cadre pratique, nous aidant à effectuer l'analyse d'un certain nombre d'échantillons prélevés au niveau des eaux souterraines de la Mitidja dans le but d'abriter les ressources en eaux qui sont par ailleurs menacées par différents facteurs.

Il ressort de l'ensemble des résultats obtenus lors d'analyses par chromatographie ionique des échantillons prélevés, que la majorité des forages sont pollués par un taux élevé de nitrates soit une moyenne de 56,03 mg/L dépassant les normes prescrites par l'organisation mondiale de la santé OMS et par les normes Algériennes (50 mg/L). En effet, près de 53% des forages ont révélés de fortes teneurs en nitrates dont MJ₀₃, MJ₀₄, MJ₀₅, MJ₀₈, MJ₂₀, MJ₂₁, MJ₂₂ et MJ₂₅ avec des valeurs respectives (72,8 – 84,97 – 90,69 – 92,3 – 58,74 – 111,88 – 69,44 et 73,37 mg/L).

Ces résultats, nous permettent de conclure que la nappe phréatique de la Mitidja est effectivement contaminée par les nitrates essentiellement due à l'agriculture et aux rejets urbains drainés par le réseau d'assainissement public et déversés dans des oueds parcourant la plaine.

En se basant sur notre travail de recherche et notre modeste expérience sur le terrain, nous proposons des pistes de préconisations permettant de préserver de façon durable les eaux souterraines contre certains types de pollution.

- Interdire les puits d'infiltrations dans les zones à risques ;
- Implanter toutes les activités à risque en dehors des zones vulnérables ;
- Sensibiliser le public vis-à-vis la protection des ressources hydriques ;
- Contrôler l'utilisation des produits phytosanitaires, des engrais, et autres substances aussi bien par les professionnels que les particuliers ;
- Mettre en place des dispositifs de traitement de l'eau avant son infiltration ;
- Faire des études pour enrichir la connaissance sur les pressions des pollutions diffuses et ponctuelles sur la nappe ;
- Eviter l'infiltration directe entre la surface du sol et les nappes souterraines selon la qualité de l'effluent.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 Boudjemline, D. Evaluation et gestion intégrée des ressources en eau dans le bassin de la Tafna. Oran, Algérie.
- 2 Le centre d'information sur l'eau. L'eau douce : sa formation, ses réservoirs et les ressources disponibles. Paris, France.
- 3 Bureau de recherches géologiques et minières. Gestion des eaux souterraines. Orléans, France.
- 4 Djaffar, S & Kettab, A. Simulation stratégique, politique des ressources en eau en Algérie à l'horizon 2030. El Harrach, Alger, Algérie.
- 5 Vaessen, V & Brentführer, R – BGR. (2015). Les risques liés à l'eau souterraine. Hanovre, Allemagne.
- 6 Le centre de l'information sur l'eau. L'eau dans l'univers. Paris, France.
- 7 Jacques, G. (1996). Le cycle de l'eau. Paris, France.
- 8 Le centre de l'information sur l'eau. Quelles sont les ressources en eau dans le monde ? Paris, France.
- 9 Le centre de l'information sur l'eau. Les nappes phréatiques : Comment se forment-elles et où les trouve-t-on ? Paris, France.
- 10 Jiping, L. (2019). Nitrate Esters Chemistry and Technology (1th ed). La passerelle, Singapour.
- 11 <https://www.thestudentroom.co.uk/showthread.php?t=2734351>
- 12 Ratel, M & Debrieu, C. (1992). Elimination des nitrates des eaux potables. Valbonne, France.
- 13 <http://lionsfamily.chez-alice.fr/pages/azote.htm>
- 14 Larry W. Canter. (1997). Nitrates in groundwater (1th ed). Florida, USA.
- 15 ANRH
- 16 Namane, L. (2009). Suivi des irrigations dans une exploitation agricole de la Mitidja ouest commune de mouzaia. El Harrach, Alger, Algérie.
- 17 Behidj, A. (2004). Hydrogéologie de la Mitidja Nord-Oriental. Zone Oued el Hamiz/Oued Réghaia et état de l'invasion marine, Alger, Algérie.
- 18 Ait-Ouali, A. (2007). Synthèse hydrogéologique et vulnérabilité à la pollution du système aquifère quaternaire de la Mitidja. Thèse magistère, USTHB, Alger, Algérie.
- 19 Benziada, M. (1994). Etude hydrogéologique et hydrologique de la plaine de la Mitidja Est : Application d'un modèle mathématique (ASM) au besoin côtier Algérois. Thèse Doctorat en science de la terre, USTHB, Alger, Algérie.

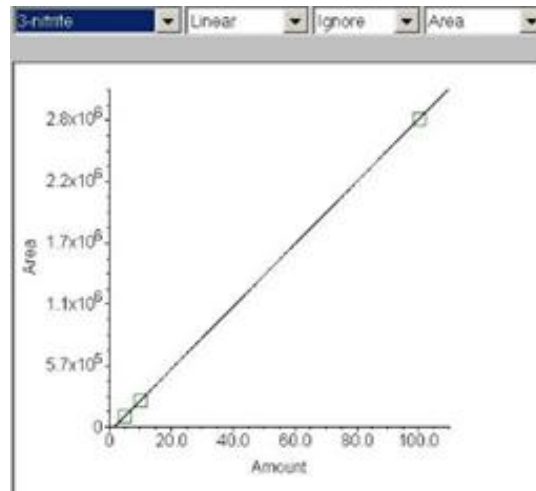
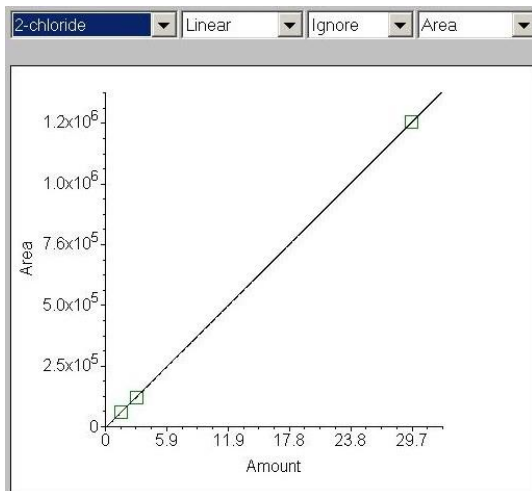
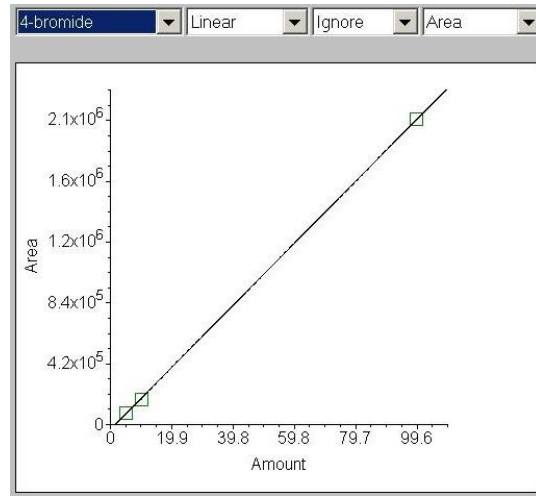
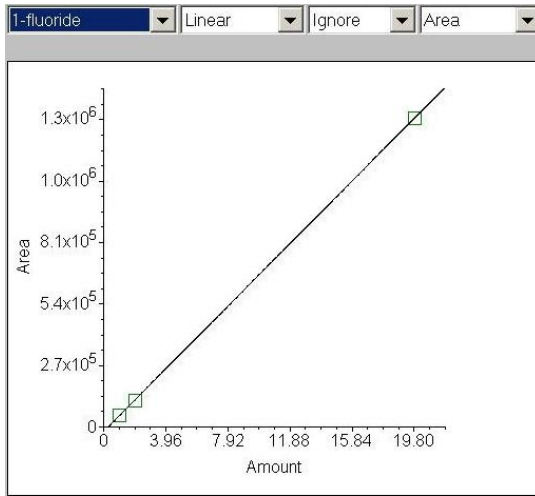
- 20 Journal officiel algérien. (2011). Bir-Mourad Raïs, Alger, Algérie.
- 21 Weiss, J. (1995). Ion Chromatography (1th ed). Weinheim; New York; Basel; Cambridge; Tokyo.
- 22 Rouessac, T & Rouessac, A. Méthodes et technique instrumentales modernes (6th ed). Malakoff, France.
- 23 <https://tice.ac-montpellier.fr/ABCDORGA/Famille/chromato.htm>
- 24 Gillet, S. la chromatographie et l'électrophorèse, chapitre 4. Liège, Belgique.
- 25 Small, H & Stevens, T.S & Bauman, W.S. (1975). Novel ion exchange chromatographic method using conductimetric detection, Analytical Chemistry.
- 26 Gjerde, D.T & Fritz, J.S & Schmuckler, G. (1979). Anion chromatography with low conductivity eluants.
- 27 http://elearning.centre-univ-mila.dz/pluginfile.php/78281/mod_resource/content/0/Diapos%2001.pdf
- 28 file:///C:/Users/LeCabocharde/Downloads/889201_889201_87925002.pdf
- 29 Thermo scientific. (1998). DX-120 ion chromatograph operator's Manuel. California, USA.
- 30 https://www.unige.ch/asso-etud/aecb/rapports/3eme/chianalytique/ion_chromato_09.pdf
- 31 Haddad, R & JACKSON, P.E. (1990). Ion chromatography, Principles and applications (1st ed). Elsevier, Amsterdam, Pays-Bas.
- 32 Cecchi, T. (2010). Ion-pair chromatography ns related techniques (1st ed). CRC Press. états-unis, Amérique
- 33 Borgmann, S & Schulte, A & Neugebauer, S & Schuhmann, W. (2011). Advances in Electrochemical Science and Engineering.
- 34 Sondag, F. (2003). Chromatographie ionique.
- 35 Mernet, J.M & Otto, M & Widmer, H.M. (1998). Analytical Chemistry. Weinheim, New York, USA.
- 36 Ndiaye, C.M. Etude de la CI comme méthode référence potentielle.
- 37 Centre de recherche nucléaire d'Alger. Présentation du CRNA.
- 38 Organisation mondiale de la santé. (2017). Directives de qualité pour l'eau de boisson (4st ed). Genève, Suisse.
- 39 Rodier, J & Legube, B. (2009). L'analyse de l'eau (10st ed). Malakoff, France.
- 40 RéFEA. (2000). Analyse Physico-chimique. Valbonne, France.
- 41 Mehennaoui, A. (1998). Contribution à l'étude physico-chimique et biologie de l'Oued Kébir-Rhumel et de ses principaux affluents. Thèse Magistère, Université de Constantine, Algérie.

- 42 Soucy, D. (1998). Cartographie des indicateurs de qualité des eaux souterraines à l'échelle régionale. Mémoire, Université de Québec, Canada.
- 43 Centre d'expertise en analyse environnementale. (2011). Détermination de l'alcalinité totale par titrage à l'acide nitrique dans l'eau. Québec, Canada.
- 44 Safe Drinking Water Foundation SDWF. TDS et pH. Saskatoon, Canada
- 45 Votre partenaire économique et environnemental en Brabant wallon. Paramètres et normes. Nivelles, Belgique.
- 46 J.Barbier, L'origine du fluor dans l'eau des sources de France, Un aperçu au travers des données de la base ADES, Cahiers de l'ASEES, Volume 17, pp7 -16, 2012.
- 47 H.Chimouni, L'évaluation du degré de pollution par intrusion marine de oued sebaou (partie bas de Sebaou), Mémoire de Master, Université M'Hamed Bougara, Boumerdes, Algérie, 2017.
- 48 Centre d'expertise et de référence en santé publique. Nitrates/Nitrites. Québec, Canada.
- 49 Bureau de recherches géologiques et minières. (2006). Suivi de la qualité des eaux souterraines de Martinique. Orléans, France.
- 50 <https://www.anses.fr/fr/system/files/EAUX-Fi-SulfateAvril05.pdf>
- 51 https://www.ineris.fr/sites/ineris.fr/files/contribution/Documents/Guide_Gypse_A4_V10_web.pdf
- 52 <https://www.inbw.be/parametres-et-normes#bicarbonate>

Annexe

Annexe : Etalonnage des solutions standards

Les courbes d'étalonnage obtenues par l'utilisation de 1 mL de la solution mère pure « Seven anion standard » sont illustrées ci-dessous :



Annexe : Etalonnage des solutions standards

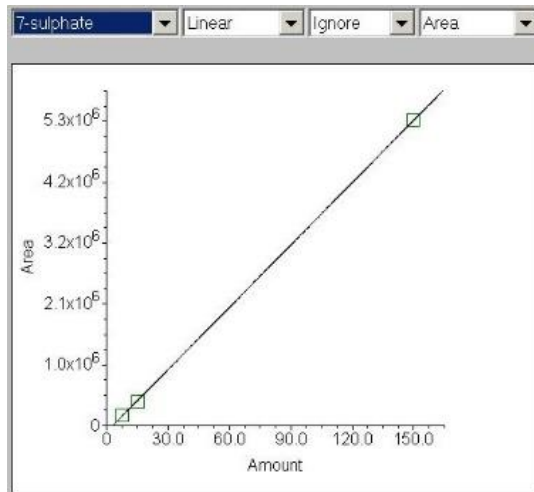
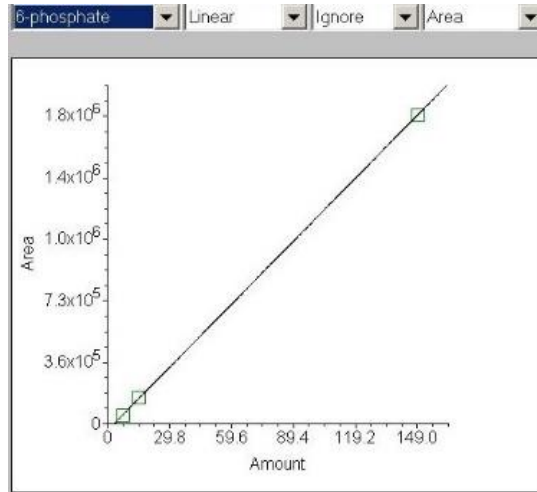
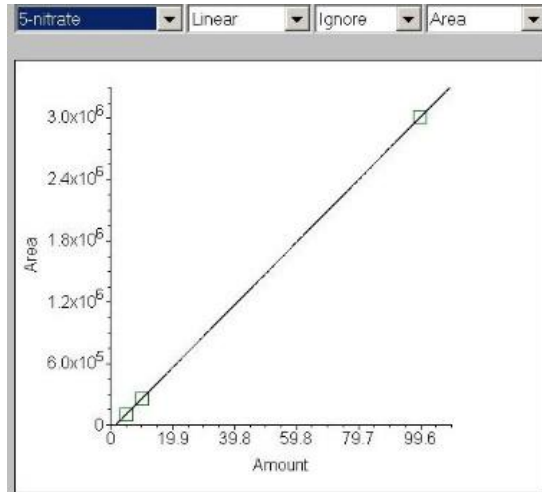


Tableau : Coefficient de corrélation des courbes d'étalonnage des différents anions

Anion	Fluorures	Chlorures	Nitrates	Bromures	Nitrates	Phosphates	Sulfates
	F ⁻	Cl ⁻	NO ₂ ⁻	Br ⁻	NO ₃ ⁻	PO ₄ ²⁻	SO ₄ ²⁻
Coefficient de corrélation r²	0,999986	1	0,999997	0,999968	0,999998	0,999949	0,999962

La courbe d'étalonnage est considérée comme étant linéaire et est acceptée si son coefficient de corrélation est supérieur à 0,995. Toutes les courbes d'étalonnage présentent une bonne linéarité, plus particulièrement la courbe d'étalonnage des chlorures.

