

THESE

32-660-289-1

32

Doufle

PRESENTEE

A

L'UNIVERSITE DE BLIDA

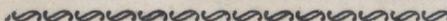


EXCEL DU PRÉF

pour Obtenir le Grade de Magister

OPTION :

CHIMIE INDUSTRIELLE



par : MAMI Leifa née Benmansour

**Etude Chromatographique et Chimique
d'Espèces Ioniques dans des Eaux
d'Origine Algérienne**

Soutenu le :

Devant la Commission d'Examen

Président

R. HARAOUBIA
M.H. GUERMOUCHE
M. PORTHAULT

Examineurs

J. VIALLE
M. AODIA

Rapporteur

Z. SAHRAOUI

R E M E R C I E M E N T S

Je tiens à remercier vivement Mademoiselle Z. SAHRAOUI, Maître de Conférence à l'Université de Blida, pour avoir dirigé et suivi avec attention ce travail. Qu'elle trouve ici l'expression d'une grande amitié.

Monsieur le Professeur R.HARAOUBIA, Recteur de l'Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediène, Alger, a accepté de présider ce jury de thèse, qu'il me soit permis de le remercier pour l'honneur qu'il me fait. C'est grâce à lui que j'ai pu débiter et progresser sur la voie de la recherche scientifique.

J'exprime mes sincères remerciements à Monsieur M.PORHAULT, Professeur à l'université Claude Bernard, Lyon I, pour l'intérêt qu'il a porté à mon travail, et pour tous les conseils et encouragements qu'il n'a cessé de me prodiguer.

Je suis très reconnaissante à Monsieur H.GHERMOUCHE, Professeur à l'Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediène, d'avoir accepté d'examiner cette thèse. Qu'il trouve ici l'expression de mes remerciements les plus vifs.

J'adresse également mes remerciements à Monsieur J.VIALLE, Directeur de recherche au C.N.R.S. Lyon, pour m'avoir permis de travailler au sein de son équipe de recherche, pour son aide précieuse qui a facilitée la réalisation de ce travail et pour avoir accepté de le juger.

Je tiens à remercier Monsieur M.AOUDIA, Professeur à l'université de Blida, d'avoir accepté de participer à ce jury.

Qu'il me soit permis de remercier Monsieur H.VISCO GLIOSI, Chef de laboratoire au C.N.R.S., et Madame M.C.BERTRAND, Technicienne au C.N.R.S. pour l'aide qu'ils m'ont apporté lors de l'analyse des échantillons.

Je remercie enfin tous ceux qui ont facilité la réalisation de ce travail.

- I N T R O D U C T I O N -

Les eaux de mer ainsi que les eaux de surface, de rivière, des oueds, de nappe souterraine, de pluie contiennent des ions dont l'analyse courante se réalise par des méthodes classiques, méthodes qui sont longues et souvent peu sensibles.

La chromatographie ionique dérivée de la chromatographie liquide permet de résoudre les divers problèmes de séparation et de détection des ions et d'accepter à l'analyse de ces derniers en faible concentration en solution.

Développée aux U.S.A par H.Small, T.Stevens et W.Bauman (1), elle associe la détection conductimétrique et les séparations sur résines échangeuses d'ions greffées en surface.

Son attrait particulier tient à la possibilité d'analyse simultanée, précise et rapide de la plupart des anions inorganiques pour lesquels les méthodes d'analyse classiques sont souvent longues et délicates.

Cette technique s'est depuis développée avec l'introduction sur le marché de nouvelles colonnes échangeuses d'ions et de nouveaux détecteurs.

S'appliquant bien à l'analyse des ions en milieu aqueux, elle s'adapte particulièrement bien à l'analyse des eaux de surface. R.A Wetzell et Coll. (2) ont montré que la chromatographie ionique constituait une méthode éprouvée pour le dosage de traces dans l'eau.

L'analyse de certaines eaux de surface algériennes par cette technique s'avère intéressante.

Une étude bibliographique de la chromatographie ionique permet d'établir les conditions optimum de l'analyse. Ce travail fait l'objet du premier Chapitre.

Dans un deuxième chapitre, nous nous sommes proposés de mettre au point un système chromatographique simple pour une séparation rapide de certains ions rencontrés dans les eaux algériennes, de diverses origines : eau de mer, eau d'oueds, eau de nappe souterraine et situées dans différentes zones algériennes.

L'iode étant un élément jouant un rôle important dans l'environnement, il est utile de rappeler sa localisation dans le monde naturel. Se trouvant dans les eaux de surface en très faible quantité, la recherche d'une méthode spécifique de dosage s'avère intéressante.

Parmi les nombreuses méthodes qui existent, la méthode catalytique semble être simple, rapide et peu onéreuse. Une étude concernant sa sensibilité et sa reproductibilité est nécessaire.

L'analyse de cet élément constitue l'objet du troisième chapitre.

- CHAPITRE I -
PRINCIPES GENERAUX DE LA CHROMATOGRAPHIE IONIQUE



I.1 INTRODUCTION.

La chromatographie ionique est une nouvelle technique de chromatographie liquide permettant la séparation et le dosage des ions tant organiques qu'inorganiques.

La séparation résulte d'un échange d'ions réversible entre la phase mobile et la phase stationnaire qui contient des ions échangeables.

Pour ce type de chromatographie, les phases stationnaires sont soit des résines échangeuses d'ions, soit des silices avec greffes porteuses de groupement échangeurs.

Ces phases abondamment décrites (1,2,3,4) portent pour la plupart des sites échangeurs du type sulfonate ou ammonium quaternaire. Les phases mobiles sont constituées, d'une manière générale de solutions aqueuses contenant des ions portant une charge de même signe que les ions à séparer mais avec une affinité plus faible pour l'échangeur, appelé ion éluant.

La détection la plus couramment employée est la détection conductimétrique.

En raison des difficultés de synthèse des phases stationnaires et de l'absence d'un détecteur universel et sensible, cette technique ne s'est pas développée en même temps que les chromatographies d'adsorption ou de partage.

Au cours des quinze dernières années, les progrès considérables accomplis dans le domaine des résines échangeuses d'ions et dans le domaine de la détection ont rendu cette technique rapide, sélective et sensible (5), (6).

La qualité de la séparation et sa rapidité sont déterminées par plusieurs facteurs.

Les premiers travaux sont ceux de Small, Stevens et Bauman (7), suivis par ceux de nombreux auteurs notamment Fritz et Gjerde (8), (9).

Dans le premier cas, il s'agit d'une séparation sur résine, échangeuse d'ions suivie d'une colonne de "suppression". L'idée de base est de neutraliser l'éluant en plaçant à la suite de la colonne d'analyse une colonne ou un dispositif échangeur d'ions qui remplace les ions fortement conducteurs de la phase mobile par des ions qui forment des espèces peu dissociées dans la phase mobile.

Cela permet aussi la détection des ions de l'échantillon par conductimétrie dans une phase mobile rendue aussi peu conductrice que possible.

Dans le deuxième cas, il s'agit aussi d'une séparation sur colonne échangeuse d'ions, mais l'éluion est réalisée par des ions échangeurs dans une phase éluante faiblement conductrice (acide ou base faibles, donc peu dissociés). La colonne de séparation est directement reliée au détecteur conductométrique.

La technique s'est ensuite développée d'une part par l'amélioration des phases échangeuses et d'autres part par l'utilisation de détecteurs autres que conductométriques, comme les détecteurs classiques de la H.F.L.C, en particulier spectrophotométriques (U.V.- Visible).

Aujourd'hui la chromatographie ionique connaît un champ d'application très vaste (9) . Elle est particulièrement adaptée à l'analyse des ions dans les eaux usées, naturelles, de source, de pluie, à l'air ambiant, aux rejets industriels liquides et gazeux et aux eaux de chaudière. Elle s'applique aussi à l'analyse élémentaire organique et à de nombreux contrôles de qualité industriels.

1.2 GRANDEURS CARACTERISTIQUES DE LA CHROMATOGRAPHIE LIQUIDE.

1.2.1. GRANDEURS DE PARTAGE.

Toute chromatographie correspond à un équilibre de fixation d'une espèce M entre une phase stationnaire et une phase liquide : pour un couple de phases donné, la distribution de chaque composé dans les deux phases est caractérisée par une constante d'équilibre K appelée généralement "Coefficient de partage" ou de distribution"

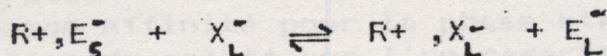
Pour un ion M quelconque :

$$K_M = \frac{IMI_S}{IMI_L}$$

S désigne la phase solide
et L désigne la phase liquide.

L'échange d'ions est un équilibre que l'on déplace sous l'effet de masse de l'éluant :

ECHANGE D'ANIONS :



où E symbolise l'ion éluant.

ECHANGE DE CATIONS :



La constante d'équilibre est le support des coefficients de distribution des ions échangés entre les deux phases.

Dans le cas de l'échange d'anions :

$$K = \frac{K_{X^-}}{K_{E^-}} = \frac{[X_s^-] \cdot [E_L^-]}{[X_L^-] \cdot [E_s^-]}$$

L'équilibre de fixation de X⁻ sur la résine peut être déplacé en modifiant la concentration de l'ion éluant E⁻.

1.2.2. GRANDEURS DE RETENTION .

La vitesse de migration d'un soluté dans une colonne échangeuse d'ions est liée à son affinité pour la phase stationnaire. Il en résulte une rétention du soluté que l'on caractérise par trois grandeurs :

- Temps de rétention T_r .
- Volume de rétention V_r .
- Facteur de capacité k' .

-Le temps de rétention t_r est le temps qui sépare l'injection de l'ion de sa détection en sortie de colonne.

-Le temps mort t_0 est le temps nécessaire à une espèce qui ne présente pas d'affinité pour la résine, pour parcourir le trajet de l'injecteur au détecteur au travers de la colonne.

-Le volume de rétention d'un composé correspond au volume de phase mobile nécessaire pour éluer ce composé :

$$V_r = V_0 + K V_s \quad \text{où } V_0 \text{ est le volume mort}$$

et V_s est le volume de phase

stationnaire.

-Le facteur de capacité k' est égal au rapport des masses de soluté dans les phases stationnaire et liquide :

$$k' = K \frac{(V_s)}{(V_0)}$$

$$\begin{aligned} \text{d'où } V_r &= V_0 (1 + k') \\ t_r &= t_0 (1 + k') \end{aligned}$$

$$\text{donc } k' = \frac{t_r - t_0}{t_0}$$

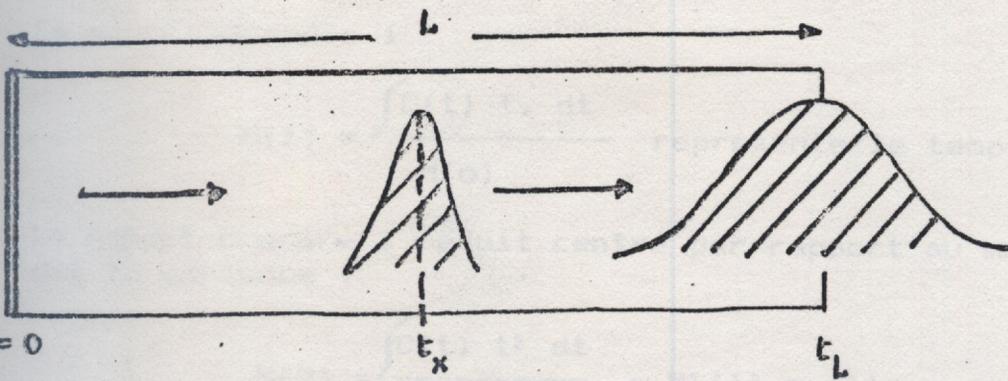
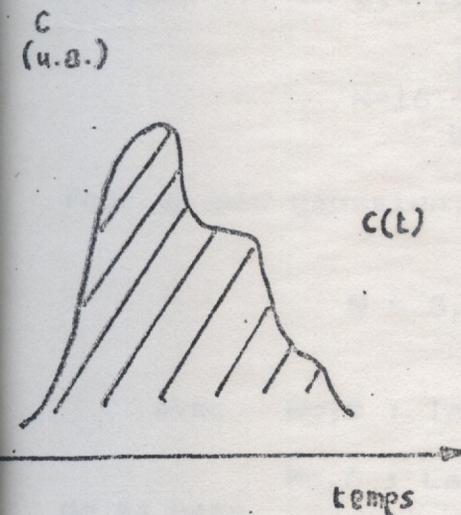


Figure 1. Schéma de l'augmentation de la variance de la distribution le long de la colonne.



$$N(o) = \int c(t) dt \quad : \text{ surface}$$

$$N(1) = \frac{\int c(t) \cdot t \cdot dt}{N(o)} \quad : \text{ temps de rétention}$$

Figure 2. Distribution quelconque.

Le moment d'ordre 1

$$M(1) = \frac{\int C(t) t \cdot dt}{M(0)} \quad \text{représente le temps de rétention.}$$

Le moment d'ordre 2 réduit centré par rapport au moment d'ordre 1 est la variance :

$$M(2) = \frac{\int C(t) t^2 dt}{M(0)} - M^2(1) = \sigma^2 t$$

Avec un montage informatisé, il est possible de mesurer la concentration C_i tous les intervalles de temps Δt , l'expression de la variance devient alors :

$$M(2) = \frac{\sum_{i=1}^n t^2 i \cdot C_i}{\sum_{i=1}^n C_i} - M^2(1)$$

Sans moyens informatiques, on suppose que les pics sont gaussiens.

Si on considère que W est la largeur du pic à la base (4σ) (figure 3), on attribue à N la formule approchée :

$$N = 16 \frac{tr^2}{W^2}$$

Pour un pic gaussien, on peut écrire aussi :

$$N = 5,54 \frac{tr^2}{W_{0,5}^2} = 4 \frac{tr^2}{W_{0,6}^2}$$

avec $W_{0,5}$: largeur du pic à mi hauteur

$W_{0,6}$: Largeur du pic à 0,6 h à partir de sa base.

$$W_{0,6} = 2 \dots$$

N dépend de la cinétique de transfert entre la phase échangeuse et la phase mobile. Plus N est grand, plus la colonne est efficace.

Hauteur du pic
(unités arbitraires) (u.a.)

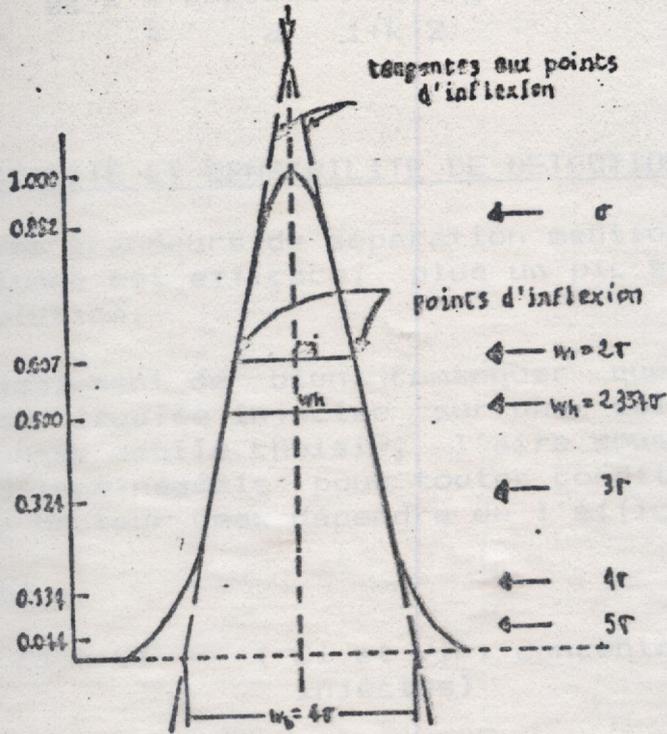


Figure 3. Caractéristiques d'un pic Gaussien

La résolution R_s est une valeur qui caractérise le degré de séparation de deux ions dans la colonne.

Elle est définie par la relation de Purnell.

$$R_s = \frac{1}{4} \frac{(\alpha - 1) k'^2}{\alpha (1 + k'^2)} N^{1/2}$$

1.2.4 EFFICACITE ET SENSIBILITE DE DETECTION.

Il ressort des grandeurs de séparation mentionnées ci-dessus que plus une colonne est efficace, plus un pic sera fin et meilleur sera la résolution.

Il importe également de bien remarquer que pour une quantité d'une espèce étudiée injectée sur une colonne d'efficacité N éluee avec phase mobile choisie, l'aire sous le pic détecté est alors bien déterminé mais pour toutes conditions inchangées par ailleurs, sa hauteur C_{max} dépendra de l'efficacité.

On a en effet :

$$m = C_i \times V_i \quad (C_i \text{ et } V_i : \text{concentration et volume injectés})$$

l'aire sous le pic = $C_{max} \sqrt{2\pi} \sigma$ (pic gaussien)

$$\text{or } \sigma = \frac{V_r}{\sqrt{N}}$$

$$\text{or } C_i V_i = C_{max} \sqrt{2\pi} \frac{V_r}{\sqrt{N}}$$

Cette dernière équation mise sous la forme ci dessous

$$C_{max} = \frac{C_i V_i}{V_r \sqrt{2\pi}} \cdot \sqrt{N}$$

montre bien que la hauteur du pic croit comme \sqrt{N} ; et Autrement dit, la limite de détection d'un pic sera d'autant meilleure que l'efficacité de la colonne sera grande.

1.2.5 TRANSFERT DE MASSE AU COURS DU PROCESSUS CHROMATOGRAPHIQUE.

Dans la colonne remplie du support chromatographique la phase mobile percole dans un milieu poreux. Il y a deux domaines de porosité :

- La porosité extraparticulaire :

$$\epsilon_e = \frac{V_e}{V_{col}}$$

où V_e est le volume extraparticulaire.

et V_{col} le volume de colonne à vide.

- La porosité intraparticulaire :

$$\epsilon_i = \frac{V_i}{V_{col}}$$

où V_i est le volume intraparticulaire.

La porosité totale est donc :

$$\epsilon_t = \epsilon_e + \epsilon_i$$

et

$$\epsilon_t = \frac{V_0}{V_{col}}$$

La vitesse moyenne u de transit de la phase mobile à travers la colonne est :

$$u = \frac{4 F}{\pi \cdot d^2 (col) \epsilon_t}$$

où F est le débit de la phase mobile et $d(col)$ le diamètre de la colonne.

Une analyse rapide implique en "C.L.H.P" une vitesse u , de l'ordre de 0,1-0,2 cm s⁻¹. Sur le plan pratique, indépendamment de la qualité du chromatogramme, on sera limité aux vitesses supérieures par la perte de charge dans la colonne.

Si on désigne par ΔP la différence entre les pressions à l'entrée et à la sortie de la colonne.

Cette grandeur est donnée par la loi de Darcy de façon simple, les liquides n'étant pas compressibles dans l'intervalle de travail.

$$\Delta P = \eta \frac{L U}{K}$$

où η est la viscosité de la phase mobile.

K la perméabilité de la colonne.

La pression à l'entrée sera limitée par le système de pompage de la phase mobile et généralement par les propriétés mécaniques du remplissage de la colonne.

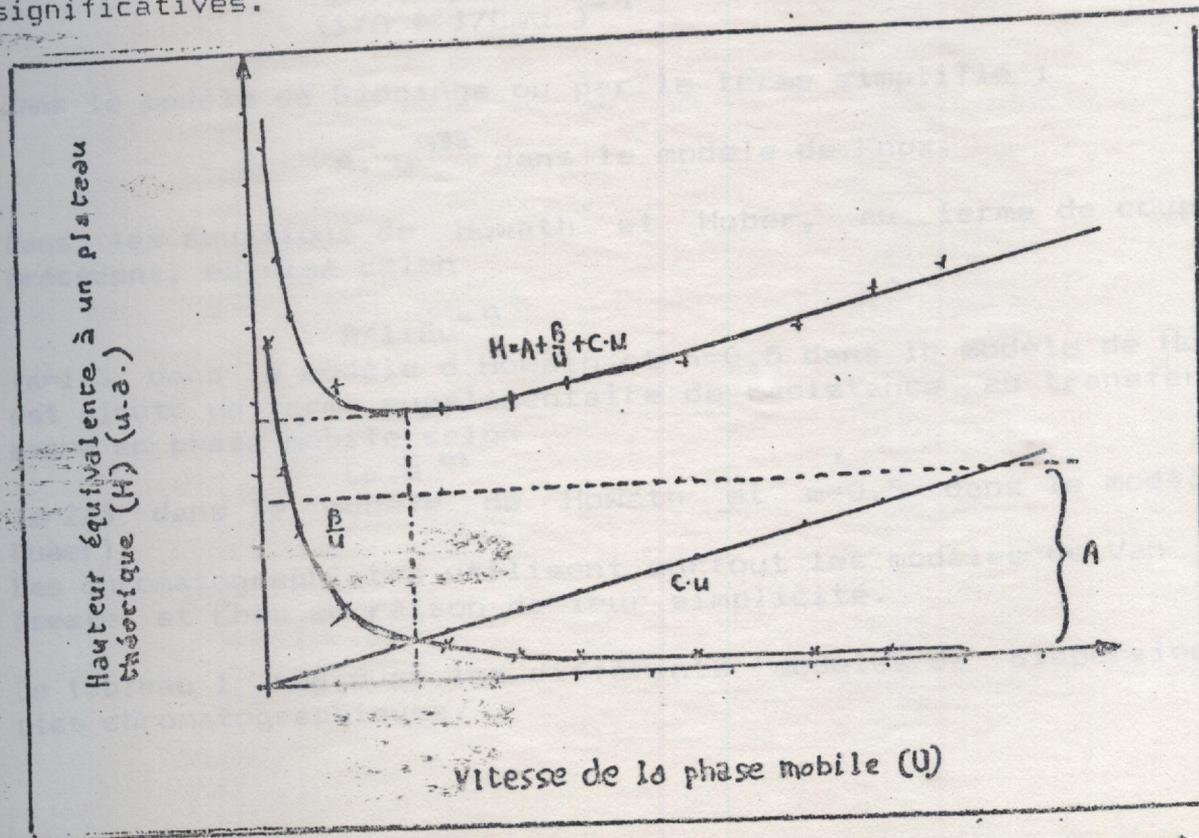
Classiquement on pourra opérer entre quelques 10^6 Pa et $2-3 \cdot 10^7$ Pa (Pascal).

La vitesse de la phase mobile aura par ailleurs une nette influence sur l'efficacité de la colonne.

Le tracé de la courbe représentant la hauteur en fonction de u est illustrée sur la figure 4 ($H = f(u)$).

Le tracé de la courbe représentant la hauteur équivalente à un plateau théorique (H) en fonction de la vitesse linéaire de la phase mobile u (figure 4) a un intérêt pratique important pour le chromatographe.

Plusieurs théories ont été développées dans ce domaine, et nous citerons les expressions de H qui nous paraissent les plus significatives.



Avant de décrire ces expressions, nous pensons qu'il est utile de définir les zones de dispersion du soluté à travers le lit chromatographique.

Ces zones sont de deux types : zone mobile et zone stationnaire. La zone mobile est constituée de la phase mobile mouvante tandis que la zone stationnaire comprend la phase stationnaire et la phase stagnante remplissant les pores du support.

Les modèles divisés en trois grandes catégories selon le tableau (1), ne diffèrent en fait que par leur terme qui exprime la dispersion en zone mobile (10).

Dans l'équation de Van Deemter, la dispersion en zone mobile résulte de l'anisotropie du lit chromatographique (terme A) et du processus de transfert de masse en zone mobile (terme $C_m \cdot u$).

Dans les relations de Giddings et Knox, la dispersion en zone mobile résulte du couplage des deux phénomènes précédemment cités :

- elle est exprimée par le terme :

$$\{1/A + 1/C_m u\}^{-1}$$

dans le modèle de Giddings ou par le terme simplifié :

$$A \cdot u^{0,33} \text{ dans le modèle de Knox.}$$

Dans les équations de Howath et Huber, au terme de couplage précédent, exprimé selon

$$A/1+Eu^{-n}$$

($n=1/3$ dans le modèle d'Howath et $n=0,5$ dans le modèle de Huber) est ajouté un terme supplémentaire de résistance au transfert de masse en phase mobile selon

$$C_m \cdot u^m$$

($m=2/3$ dans le modèle de Howath et $m=0,5$ dans le modèle de Huber).

Les chromatographistes utilisent surtout les modèles de Van Deemter et Knox en raison de leur simplicité.

Le tableau 1 regroupe les différents modèles de dispersion des pics chromatographiques.

TABLEAU 1

DIFFERENTS MODELES DE DISPERSION DES PICS CHROMATOGRAPHIQUES.

FAMILLE	MODELE	DISPERSION ZONE MOBILE	DIFFUSION	DISPERSION EN ZONE STATIONNAIRE
I	Van Deemter	$A + C_m \cdot u$	B/u	C_s
II	Giddings	$\begin{matrix} 1 & 1 \\ - & + \\ A & C_m \cdot u \\ f(u) = A & u \end{matrix}$	B/u	$C_s \cdot u$
	Knox	$f(u) = A \cdot u$	B/u	$C_s \cdot u$
III	Howath	$\begin{matrix} A \\ \text{----} + C_m \cdot u \\ 1 + E_u \end{matrix}$	B/u	$C_s \cdot u$
	Huber	$\begin{matrix} A \\ \text{----} + C_m \cdot u \\ 1 + E_u \end{matrix}$	B/u	$C_s \cdot u$

A : Facteur décrivant la contribution de la géométrie du lit.

B : Facteur décrivant la contribution de la géométrie du lit, dépendant de la vitesse linéaire de la phase mobile

C_m : facteur décrivant la contribution du transfert de masse en phase mobile.

E_u : Facteur décrivant la contribution de la diffusion longitudinale.

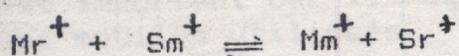
C_s : Facteur décrivant la contribution du transfert de masse en phase stationnaire.

1.3. L'ECHANGE D'IONS.

1.3.1 MECANISME D'ECHANGE D'IONS.

Les ions retenus au voisinage des groupements fonctionnels ionisés par des forces d'attraction électrostatique, sont échangeables, en nombre équivalent, avec ceux de la solution mise en contact avec l'échangeur.

Par exemple, avec un échangeur de cations sous la forme M^+ placé au contact d'une solution contenant des ions S^+ , il s'établit l'équilibre :



Les indices r et m désignant, respectivement l'échangeur d'ions (phase stationnaire) et la solution (phase mobile)

Cet équilibre est caractérisé par la constante d'échange (sélectivité):

$$\alpha = \frac{[S^+]_r [M^+]_m}{[S^+]_m [M^+]_r} = \frac{K_s}{K_M} = K_s \frac{[M^+]_m}{(\text{capacité de l'échangeur d'ions})} \quad (1)$$

K_s et K_M étant les coefficients de distributions des espèces S^+ et M^+ (partage).

$$\text{Sachant que } k' = \frac{V_r - V_m}{V_m} = K_s \frac{(V_s)}{(V_m)}$$

En s'aidant de la relation (1) l'expression de k' devient :

$$k' = \alpha \frac{(V_s)}{(V_m)} \frac{(\text{capacité de l'échangeur d'ions})}{[M^+]_m} \quad (2)$$

Dans ce cas, les différences d'affinité dépendent essentiellement des caractéristiques physiques des ions solvatés.

En règle générale, l'échangeur d'ions marque une préférence pour les ions porteurs de la charge la plus grande, les ions solvatés de plus petites dimensions et les ions de plus forte polarisabilité (4).

Ainsi avec un échangeur d'anions du type ammonium quaternaire l'ordre d'affinité est le suivant :

citrate >SO₄²⁻ > oxalate > I⁻ >NO₃⁻ >Br⁻ >SCN⁻ >Cl⁻ >formiate >acétate >OH⁻ >F⁻ .

Avec un échangeur de cations du type sulfonate on a :

Ba²⁺ > Pb²⁺ > Sr²⁺ > Ca²⁺ > Ni²⁺ > Cd²⁺ > Cu²⁺ > Co²⁺ > Zn²⁺ > Mg²⁺ > Ag⁺ > Cs⁺ > Rb⁺ > K⁺ > NH₄⁺ > Na⁺ > H⁺ > Li⁺ . .

Cet ordre d'affinité est important car il régit en partie la force éluante des phases mobiles utilisées.

Ainsi, dans le cas d'une séparation sur échangeur d'anions, l'utilisation de l'ion NO₃⁻ - comme ion développeur conduira à une élution beaucoup plus rapide que l'utilisation de l'ion Cl⁻.

D'autres facteurs que la charge, la dimension et la polarisabilité des ions peuvent influencer sur la sélectivité: ce sont toutes les interactions, de nature autres qu'électrostatiques, entre ions échangés, les groupements fonctionnels et la matrice.

Ces interactions sont en général hydrophobes et elles interviennent lorsque le soluté est un ion organique.

Pour obtenir la séparation d'ions de propriétés voisines, le mécanisme d'échange d'ions simple est insuffisant.

Il faut alors utiliser d'autres réactions chimiques dans la phase mobile pour améliorer la sélectivité :
réaction de complexation, partage par équilibre de Donnan....

I.3.2. LES SYSTEMES DE PHASES UTILISEES

I.3.2.1 LA PHASE STATIONNAIRE.

Il existe deux types d'échangeur d'ions :
les traditionnels qui portent les groupements fonctionnels dans la masse du support et ceux dont les sites échangeurs sont distribués en surface des particules de support, appelées échangeurs d'ions pelliculaires.

Les groupements échangeurs peuvent être échangeurs d'anions ou de cations forts ou faibles :

- forts si leur capacité d'échange est constante et indépendante du pH.

- faibles s'ils ne sont échangeurs que dans un certain domaine de pH.

Les groupements forts sont de type sulfonate $-SO_3^-$ pour les échangeurs de cations et de type ammonium quaternaire $-NR_3^+$ pour les échangeurs d'anions.

Les groupements faibles sont de type $-CO_2H$ ou $-NR_2$ ($-CO_2^-$ échangeur de cations qu'à un pH élevé, $-NR_2H$ échangeur d'anions qu'en milieu acide).

Dans le cas d'une résine échangeuse d'ions, la matrice est constituée par un réseau macromoléculaire tridimensionnel, le plus souvent un copolymère styrène divinyl benzène, sur lequel sont greffés les groupements fonctionnels (Figure 5).

Dans le cas où le support est une silice, on greffe sur celle-ci un radical hydrocarboné, sur lequel on introduit ensuite les groupements fonctionnels (figure 6).

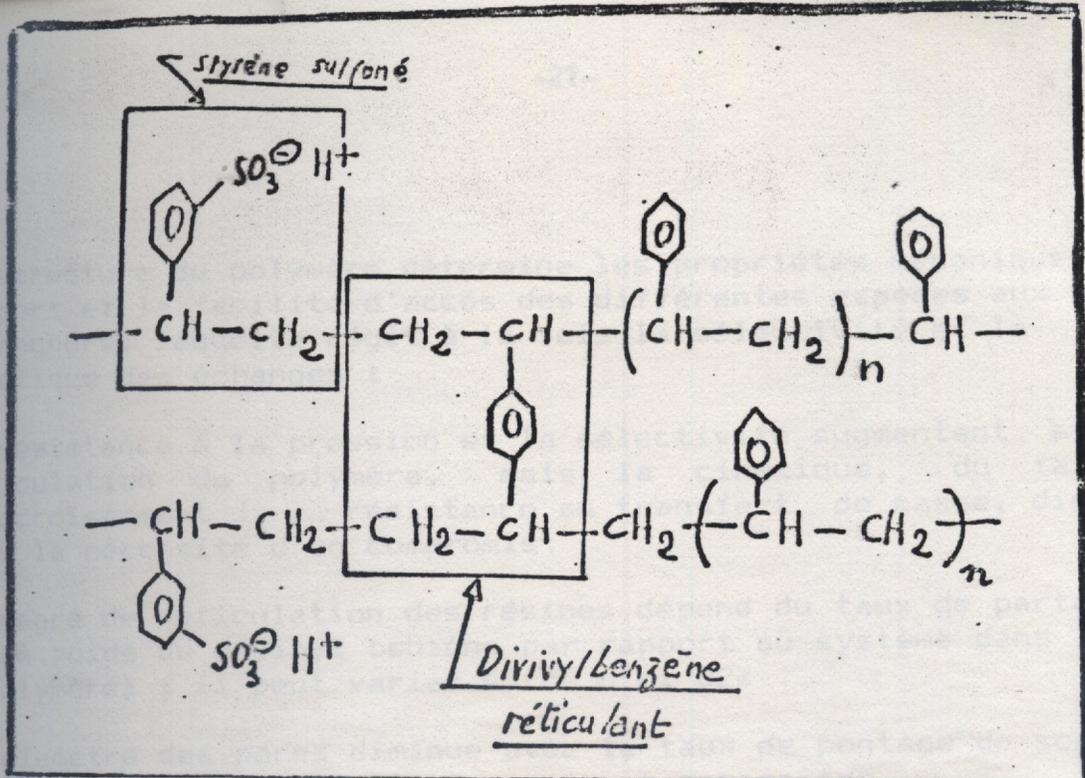


Figure 5 : Formule du copolymère styrène divinyl benzène.

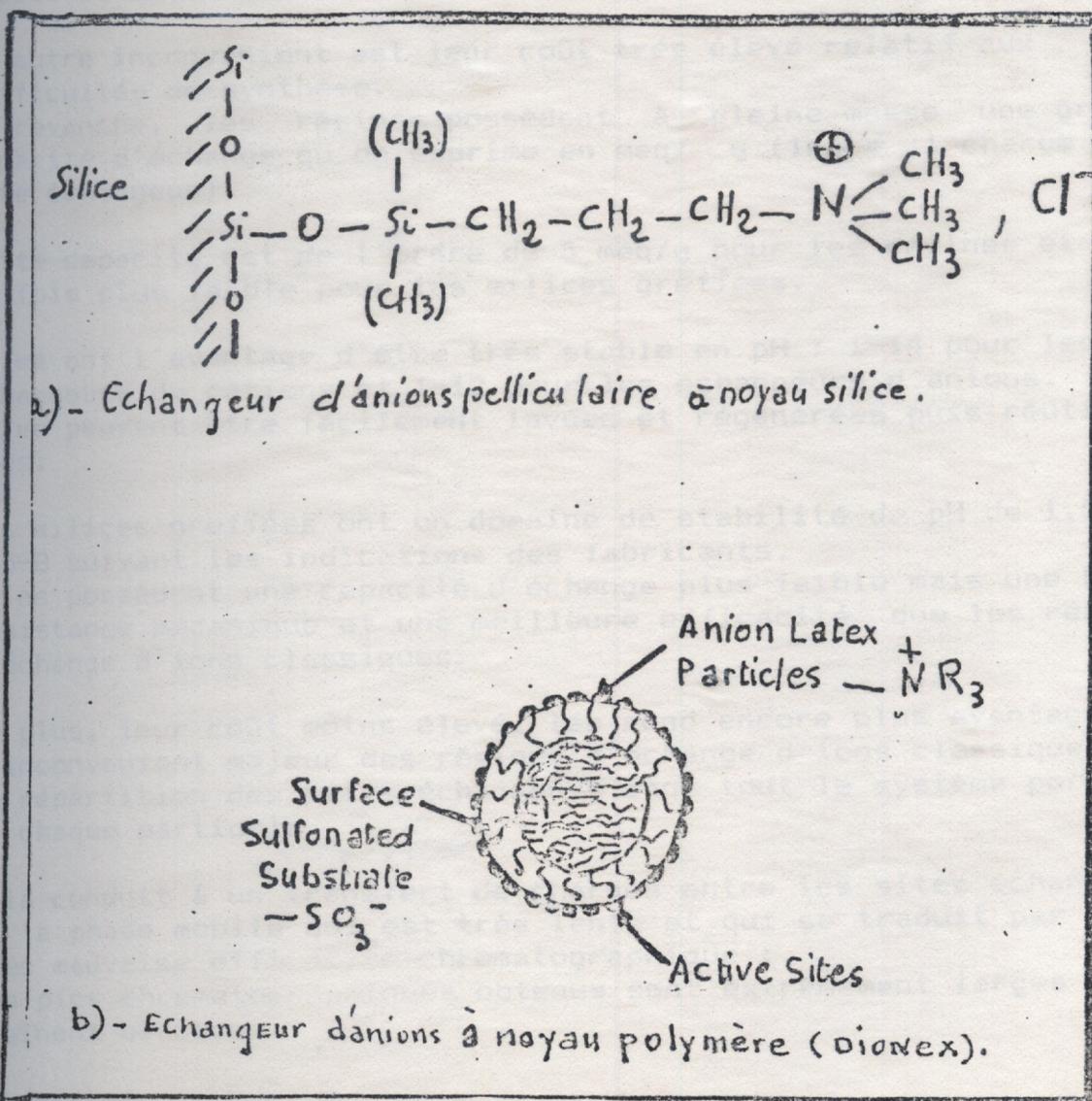


Figure 6 : Echangeur d'anions pelliculaires

La structure du polymère détermine les propriétés mécaniques du support et la facilité d'accès des différentes espèces aux sites échangeurs, laquelle régit à la fois la sélectivité et la cinétique des échanges :

la résistance à la pression et la sélectivité augmentent avec la réticulation du polymère, mais la cinétique, du fait de l'accroissement de la résistance au transfert de masse, diminue, d'où la nécessité d'un compromis.

Le degré de réticulation des résines dépend du taux de pontage (% en poids du divinyl benzène par rapport au système dans le copolymère) ; il peut varier entre 6 et 32% .

Le diamètre des pores diminue avec le taux de pontage de sorte que des phénomènes d'exclusion peuvent apparaître.

Le compromis généralement adopté correspond à un taux de pontage de 8% mais les propriétés mécaniques de telles résines sont médiocres si on les compare aux silices échangeuses d'ions.

Un autre inconvénient est leur coût très élevé relatif aux difficultés de synthèse.

En revanche, les résines possèdent à pleine masse une grande capacité d'échange qu'on exprime en meq/ g (1eq = 1 charge ou 1 site échangeur).

Cette capacité est de l'ordre de 5 meq/g pour les résines et 5 à 10 fois plus faible pour les silices greffées.

Elles ont l'avantage d'être très stable en pH : 1-14 pour les échangeurs de cations et 1-12 pour les échangeurs d'anions. Elles peuvent être facilement lavées et régénérées puis réutilisées.

Les silices greffées ont un domaine de stabilité de pH de 1,5 à 7,5-8 suivant les indications des fabricants.

Elles possèdent une capacité d'échange plus faible mais une bonne résistance mécanique et une meilleure efficacité que les résines d'échange d'ions classiques.

De plus, leur coût moins élevé, les rend encore plus avantageuse. L'inconvénient majeur des résines d'échange d'ions classiques est la répartition des sites échangeurs dans tout le système poreux de chaque particule.

Cela conduit à un transfert de charges entre les sites échangeurs et la phase mobile qui est très lente et qui se traduit par une très mauvaise efficacité chromatographique : les pics chromatographiques obtenus sont extrêmement larges et traînent beaucoup.

Une forte amélioration des colonnes de chromatographie ionique a été obtenue par l'utilisation de phases échangeuses dont les sites échangeurs étaient disposés à la surface des particules de façon à constituer des supports pelliculaires (figure 6).

Les échangeurs pelliculaires sont soit à base de silice, soit à base de polymère (copolymère : styrène- divinylbenzène)(figure 6)

Celles qui sont à base de silice peuvent être utilisées avec des éluants acides ou proches de la neutralité;
Elles possèdent une faible capacité 0,1 meq/g environ.

Des rétentions élevées peuvent être obtenues à condition d'utiliser des concentrations faibles en éluant.

1.3.3. LES PHASES ELUANTES EN CHROMATOGRAPHIE IONIQUE.

L'éluant est une solution aqueuse d'un ion éluant E, de même nature que l'ion à séparer, ayant en général une affinité pour la résine échangeuse inférieure ou analogue à celle des ions à séparer.

1.3.3.1 ELUANTS POUR LA SEPARATION D'ANIONS.

Des exemples d'éluants pour la séparation d'anions sont présentés dans le Tableau 2 .

Ce sont des acides faibles ou des sels de ces acides.
Les éluants. sont utilisés seuls ou en mélange.

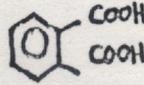
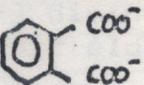
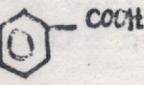
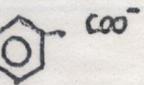
Exemple : NaOH. et Na₂CO₃ .

Les facteurs qui déterminent le choix de la phase mobile sont :

- la nature de l'ion éluant
- la concentration de l'ion éluant
- le pH
- la force ionique éventuellement

Le pH d'une solution détermine le degré d'ionisation des acides et des bases faibles et par suite la concentration des ions en solution (20)

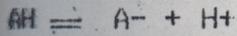
Tableau 2 : Phase éluante pour l'analyse des anions.

Éluant	Ion éluant	Force relative	pKa
NaOH	OH^-	faible	
Acide phtalique			
Phtalate		moyen	2,9 et 5,5
Acide benzoïque			
Benzoate		moyen-faible	4,19
Na_2CO_3	CO_3^{2-}	fort	6,37
NaHCO_3	HCO_3^-	faible	10,32
$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$	$\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$	faible	9,4

Pour un acide organique faible

$$pH = pK_a - \log \frac{1}{\alpha} - 1$$

où α est le degré de dissociation de l'acide



$$\alpha = \frac{[H^+]}{[AH]} = \frac{[A^-]}{[AH]}$$

Si le pH augmente, $[H^+]$ diminue et la dissociation de AH augmente, donc le pouvoir éluant est supérieur et inversement.

La figure 7 illustre la variation de α en fonction du pH pour un acide faible, ce qui montre que le domaine utile de variation du pH est : $pK_a \pm 2$.

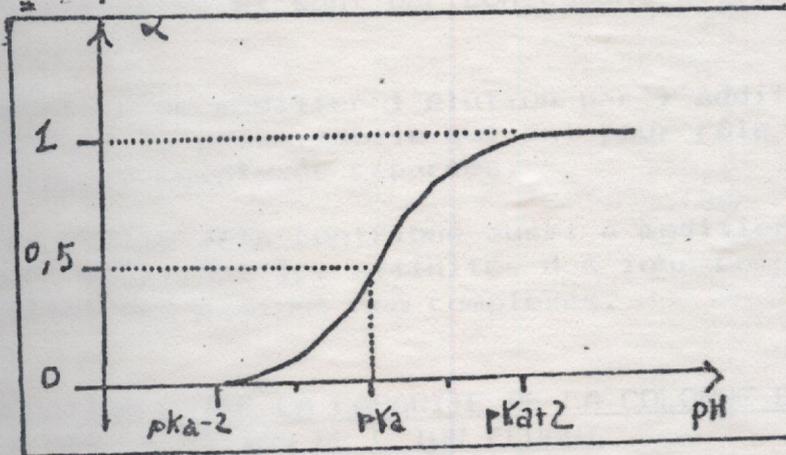


Figure 7 : Dissociation α d'un acide faible en fonction du pH

L'influence du pH sera détaillée dans les applications.

Une augmentation de la force ionique diminue la rétention car il y a compétition des ions de la phase mobile avec les ions solutés et éluants pour les sites échangeurs.

1.3.3.2 ELUANTS POUR LA SEPARATION DES CATIONS METALLIQUES.

Les ions métalliques présentent une grande différence d'affinité pour la résine échangeuse suivant leur charge. Il est donc nécessaire de changer la nature de l'éluant suivant le groupe auquel appartient le métal.

Pour les cations monovalents : on utilise l'ion éluant H^+ , c'est à dire des solutions d'acides fort à pH : 2-3 .

Pour les cations divalents, le proton est un éluant trop faible, et on utilise alors des cations organiques du type diammonium (solutions d'éthylène diamine), mais souvent la sélectivité est faible car les constantes d'affinité K^+ sont voisines.

Les cations trivalents ont une affinité très grande pour l'échangeur sulfonate, et sont par conséquent difficiles à séparer.

Il est nécessaire de modifier l'éluant par l'addition d'espèces complexantes dans la phase mobile qui ont pour rôle d'abaisser la charge des espèces complexées séparées.

L'addition de complexants contribue aussi à modifier la sélectivité en modifiant les affinités des ions complexes par rapport à celles des cations non complexés.

1.3.3.3. RELATION ENTRE LA CAPACITE DE LA COLONNE ET LA CONCENTRATION DE L'ION ELUANT

Il a été montré ci dessus que la rétention d'un ion est reliée à la capacité de la résine et à la concentration en éluant selon la relation (2) :

$$(k')^y = \frac{A \text{ (capacité de la résine)}}{[M^+]_m^x}$$

k' étant le facteur de capacité et x et y les charges de l'ion élué et de l'ion éluant respectivement, $[M^+]_m$ étant la concentration en ion éluant dans la phase mobile et A est une constante.

Cette relation montre qu'il est possible d'obtenir le même temps de rétention avec des colonnes de capacités différentes à conditions d'ajuster la concentration de l'éluant à la capacité de la résine.

En particulier les colonnes de faible capacité doivent être utilisées avec de faibles concentrations en éluant.

1.4. LES DIFFERENTS TYPES DE DETECTION

La détection peut être essentiellement conductimétrique, spectrophotométrique, directe pour les ions qui absorbent ou indirecte, et électrochimique si les ions élués peuvent être oxydés ou réduits aisément.

1.4.1 DETECTION CONDUCTIMETRIQUE.

La phase mobile utilisée sur la colonne de séparation étant très conductrice, le passage des ions solutés dans la cellule de détection ne se traduit que par une variation souvent négligeable de la conductivité.

Aussi, on a cherché à diminuer la conductivité due à la phase mobile avant passage dans la cellule du détecteur conductimétrique.

Pour ce faire, on procède généralement de deux façons :

- soit par utilisation d'un dispositif de neutralisation ou suppression quelquefois désigné par le terme "à double colonne".

- Soit par utilisation d'une phase éluante peu conductrice, que l'on appelle système à "simple colonne".

1.4.1.1 PRINCIPE DE LA CONDUCTIMETRIE AVEC SUPPRESSION.

Le principe est illustré sur la figure 8

La séparation d'un mélange d'anions X⁻, Y⁻ s'effectue par élution au moyen d'une solution de base, Na⁺, OH⁻ par exemple.

La colonne échangeuse est donc équilibrée avec les anions éluants OH⁻ (résine R⁺, OH⁻).

Sur la colonne de séparation ont lieu les réactions d'échange indiquées sur le schéma de la figure 8 :

les ions solutés X⁻, Y⁻ sont échangés avec les ions OH⁻.

A la sortie de la colonne de séparation, on a donc dans la phase mobile les ions Na⁺, OH⁻ de forte conductivité et les zones séparées de X⁻, Na⁺ et Y⁻, Na⁺.

On dispose à la suite de la colonne de séparation, une colonne échangeuse de cations mise sous forme acide.

Dans cette colonne de neutralisations de type R⁻ H⁺ ont lieu les réactions d'échange des ions sodium Na⁺ avec H⁺ ;

A la sortie de la colonne de neutralisation, il ne reste plus que H₂O de faible conductivité ainsi que X⁻ ou Y⁻ en équilibre avec le contre ion H⁺, mais toujours dissociés.

La variation de conductivité ΔG mesurée par le conductimètre correspond à la différence entre la conductance de la solution des ions à séparer et la conductance de base de la phase mobile:

$$\Delta G = \frac{(\lambda_{E^+} + \lambda_{S^-}) a_S - (\lambda_{E^+} + \lambda_{E^-}) a_E \cdot a_S}{K} \cdot C_S$$

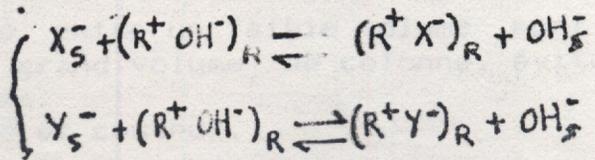
λ_{E^-} et λ_{S^-} : conductivités équivalentes des ions E⁻ éluants et S⁻ échantillons.

λ_{E^+} : conductivité équivalente du contre ion de S⁻ : E⁺

a_S et a_E : fractions molaires dissociées.

C_S : concentration en soluté .

K : constante de l'appareil de mesure.

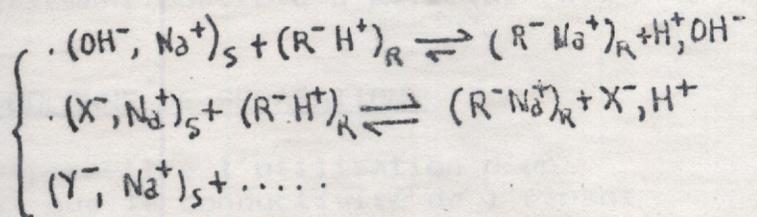
Eluant : Na^+ , OH^- injection : X^- , Y^- , H^+ COLONNE DE
SEPARATION
(Résine R^+OH^-)

Dans la phase mobile :

solution de Na^+ de forte conductivité

Zones séparées de X^- , Na^+

Y^- , Na^+

COLONNE DE
NEUTRALISATION
(Résine R^-H^+)

Dans la phase mobile

$\text{OH}^-, \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{OH}_2$

Faible conductivité

$\text{X}^-, \text{Y}^-, \text{H}^+$

DETECTEUR
CONDUCTIMETRIQUE

Figure 8 : Système des deux colonnes : séparation et neutralisation.

La sensibilité est ainsi améliorée puisque la conductivité de l'éluant est abaissée et l'ion soluté est détecté sous forme dissocié X^- , H^+

Les inconvénients de ce système sont les suivants :
il faut veiller à ce que la colonne de neutralisation ne détruise pas la séparation.

Il faut trouver un compromis entre un faible volume mort de colonne de neutralisation et un grand volume de colonne, évitant des régénérations trop fréquentes.

Enfin, c'est un système complexe et coûteux.

Pour remédier à ces inconvénients, les dispositifs de suppressions actuels ont remplacé les colonnes par des cellules à membranes échangeuses schématisées sur la figure 9.

Suivant le même principe, à travers la paroi des cellules constituées de membranes polymères poreuses échangeuses d'ions, les ions fortement conducteurs de la phase mobile sont remplacés par des ions qui constituent des espèces peu dissociés avec les ions éluants.

Ce dispositif peut fonctionner de manière permanente sans régénération.

Dans ces conditions il est également possible d'effectuer des gradients d'éluant.

1.4.1.2 SYSTEME A UNE SEULE COLONNE DE SEPARATION.

Le premier critère exigé pour permettre l'utilisation d'un détecteur conductimétrique est que la conductivité de l'éluant soit suffisamment faible.

Dans de nombreux cas, les sels d'acides aromatiques benzoïque et phtalique ou d'autres sels d'acide faible permettent de répondre à cette exigence (8)(13).

Les limites de détection sont généralement moins bonnes que dans le mode utilisant la colonne de neutralisation

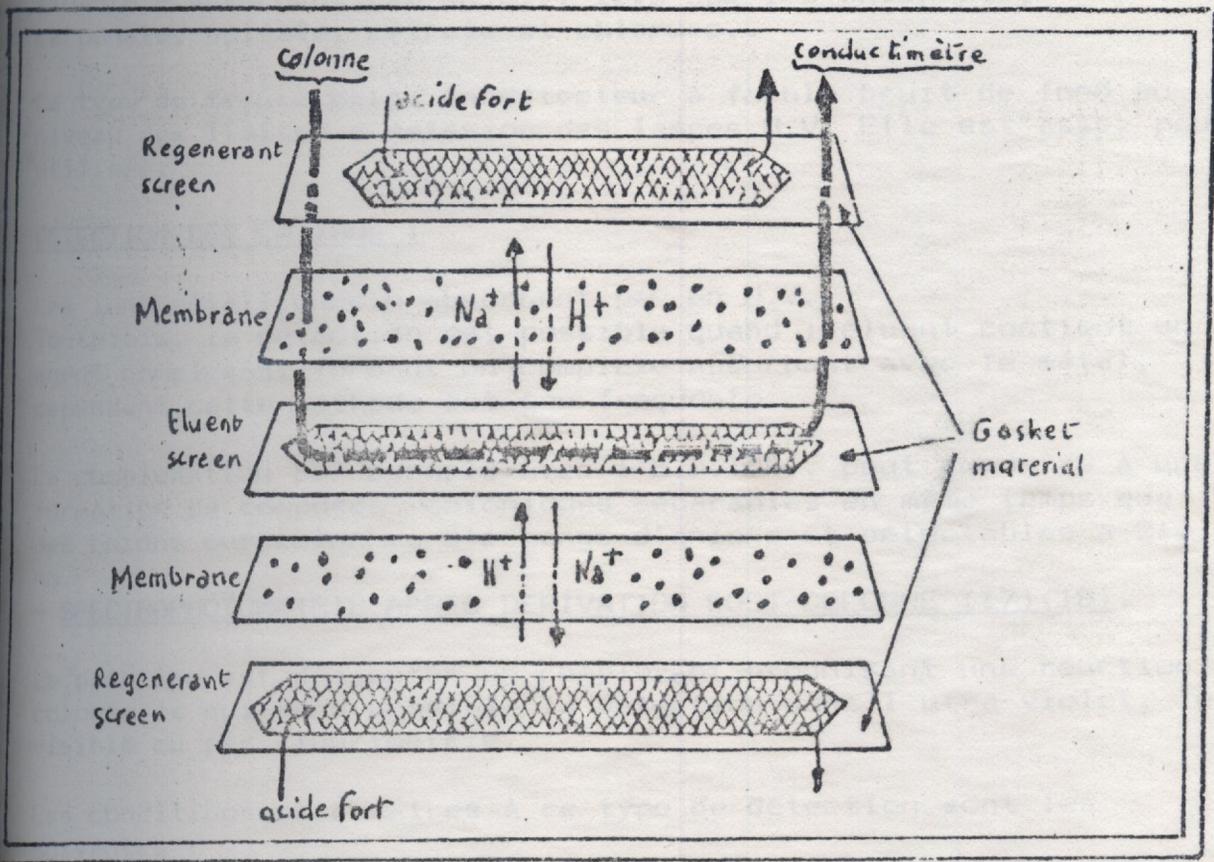


Figure 9 : Cellule à membrane de neutralisation — /suppression.

I.4.2 DETECTION PAR SPECTROPHOTOMETRIE U.V.

I.4.2.1 DETECTION DIRECTE. (14)(15)(16)

DETECTION DES ANIONS:

Un certain nombre absorbe entre 195 et 210 nm.

La détection directe est donc possible si on utilise des ions éluants n'absorbant pas en U.V. tels que les phosphate, carbonate, sulfate, citrate et chlorure..

Ce type de mesure exige un détecteur à faible bruit de fond au niveau des limites d'émission des lampes U.V. Elle est assez peu utilisée.

DETECTION DES CATIONS :

Les ions métalliques n'absorbent pas en U.V.

Toutefois, la détection est possible quand l'éluant contient un agent complexant formant un complexe absorbant avec le métal, cependant cette méthode est peu fréquente.

La complexation par exemple avec l'E.D.T.A., peut conduire à une formation de composés anioniques séparables en même temps que des anions sur colonnes d'échange d'anions et détectables à 210 nm.

- SPECTROPHOTOMETRIE APRES DERIVATION POST-COLONNE (17)(18).

Le principe est d'ajouter un complexant produisant une réaction colorée ce qui rend possible la détection dans l'ultra-violet, le visible ou par fluorimétrie.

Les conditions nécessaires à ce type de détection sont les suivantes :

- une réaction rapide, totale et en milieu aqueux
- une absorbance propre des réactifs, faible
- une absorbance du composé formé, élevée
- une chambre de réaction de faible volume (rendre minimal l'élargissement de zone)
- un pompage du réactif régulier (limitation du bruit de fond)

Les réactifs de dérivation post-colonne sont spécifiques d'un nombre limité de métaux.

es plus utilisés sont :

Le pyridyl -azo- résorcinol qui convient pour un grand nombre de métaux de transition et lanthanides.

L'arsénazo I convient pour les alcalino-terreux, certains métaux de transition et lanthanides.

- L'arsénazo III .

L'intérêt de cette méthode est qu'elle permet de détecter un grand nombre de métaux polyvalents (transition et terres rares), une forte sensibilité et une plus forte spécificité que la conductivité.

1.4.2.2 DETECTION U.V. INDIRECTE (19)(21)(22)

Ce type de détection est basé sur l'utilisation d'éluants fortement absorbant en U.V.

Les ions solutés (anions essentiellement) sont détectés par diminution d'absorbance.

Les éluants les plus utilisés sont de type phtalate, benzoate absorbants à 254 nm.

Si l'ion éluant E⁻ absorbe à la longueur d'onde de détection, l'élution de S⁻ est visualisé par une diminution d'absorbance de l'effluent en raison de la variation de concentration de E⁻ au niveau du volume de rétention V_r.

Dans le cas le plus général de l'élution d'un solute S^{X-} par E^{Y-} la condition d'électroneutralité s'écrit:

$$x [S^{X-}] + y [E^{Y-}] = y [E^{Y-}]_0 = y C_E$$

et la variation de concentration de E^{Y-} dans l'effluent est :

$$\Delta C = [E^{Y-}]_0 - [E^{Y-}]$$

soit
$$\Delta C = \frac{x}{y} [S^{X-}]$$

Si l'on suppose que S⁻ est parfaitement transparent à la longueur d'onde de détection (soit $\epsilon_{\lambda} = 0$), (ϵ_{λ})_S étant l'absorptivité molaire de S^{X-} à la longueur d'onde λ et si l'on opère, pour l'espèce E^{Y-}, dans le domaine de validité de la loi de Beer-Lambert.

La variation d'absorbance est donnée en valeur absolue par :

$$\Delta \bar{A} = [\epsilon_{\lambda}]_E \cdot l \cdot C.$$

$$\Delta A = [\epsilon_{\lambda}]_E \cdot l \cdot \frac{x}{y} \cdot [S^{x-}]_0$$

l: épaisseur de la cuve du spectrophotomètre.

La variation d'absorbance est proportionnelle à la concentration du soluté dans l'effluent avec un coefficient de proportionnalité $(\epsilon_{\lambda})_E \cdot l \cdot x/y$, indépendant de la nature du soluté (de même charge que x^-).

Dans le cas de l'analyse d'un mélange de solutés, le chromatogramme obtenu en suivant les variations d'absorbance de l'effluent de la colonne comporte :

- Un pic d'augmentation d'absorbance correspondant à la fixation des solutés en tête de colonne, par échange avec un nombre équivalent d'ions éluants dont la concentration augmente localement : ce pic, qualifié de pic d'injection, apparaît au voisinage du temps de rétention nulle.

- Un pic de diminution d'absorbance, de signe contraire au précédent, pour chaque ion de l'échantillon; Il apparaît au temps de rétention caractéristique de chaque espèce.

5 CONCLUSION.

Ce chapitre nous a permis de poser les principes généraux de la chromatographie ionique.

A partir de ce développement, cette technique se révèle être une nouvelle méthode analytique sensible, performante et efficace, au service des chimistes rencontrant journellement des problèmes de dosage d'ions conjugués d'acides ou de bases fortement ou moyennement dissociés.

C'est la raison pour laquelle, nous avons opté pour cette technique pour l'étude des différentes eaux de mer et d'oueds algériens que nous développons dans le prochain chapitre.

CHAPITRE II

ANALYSE D'ESPECES IONIQUES DANS DES EAUX D'ORIGINE ALGERIENNE

II.1 INTRODUCTION.

Dans ce chapitre, nous abordons l'étude chromatographique de certains ions susceptibles d'être présents dans certaines eaux de surface algériennes.

L'étude du premier chapitre, nous a permis de préciser l'influence de certains paramètres sur les propriétés de rétention des ions en général (capacité de la résine, pH, concentration et nature des ions éluants dans la phase mobile).

Nous avons tenu compte de cette étude pour établir un système chromatographique approprié à l'analyse des ions contenus dans certaines eaux de surface que nous nous proposons d'étudier.

Ces eaux de surface choisies sont situées dans différentes zones algériennes (voir cartes) il s'agit de :

Ain Fouara : ville de Sétif.

Oued Nazafran : région de Zéralda (Tipaza).

Oued Bouselham : petite Kabylie (Sud-Est).

Oued Soummam : petite Kabylie (Nord-Est).

Eau de mer : Douaouda (Tipaza)

II.2. L'APPAREILLAGE UTILISE.

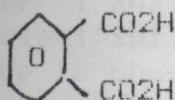
Il est constitué :

- D'une pompe Waters modèle 510 délivrant une gamme de débits comprise entre 0,1 et 9. ml/mn.
- Un système d'amortissement de pulsation, Touzart et Matignon.
- Un système d'injection constitué soit d'une vanne rheodyne 70-10 à boucle de 100 μ l, soit d'un injecteur Water (U.G.K.) permettant l'injection de volumes variables.
- Une colonne de type Vydac 302 I.C ayant 25 cm de longueur et 4,6 mm de diamètre interne.
- Un détecteur conductrimétrique, soit de type Water modèle 430, soit de type WESCAN modèle 213 A.

Considérant ces infirmations, notre choix s'est orienté vers le support de type Vydac en raison de l'efficacité, de la bonne reproductibilité, du faible coût par rapport aux colonnes du type polymère et de la possibilité d'utiliser la détection conductimétrique sans suppression.

II.3.1.2 CHOIX DE LA PHASE ELUANTE.

Pour permettre une détection conductrimétrique sans colonne de suppression (8)(13)(25) nous avons opté pour un acide aromatique comme espèce éluante : l'acide phtalique de formule :



II.3.1.3. INFLUENCE DE LA CONCENTRATION DE L'ION ELUANT.

De manière générale, il se produit une forte diminution de la rétention des composés quelque soit leur nature, quand la concentration de l'éluant augmente (24,25,26,28).

Cette forte diminution intervient dans un domaine de concentration en phtalate compris entre $0,4 \cdot 10^{-3}$ M et $1 \cdot 10^{-3}$ M (8).

Pour les concentrations inférieures, les rétentions des composés les plus retenus sont excessives et au delà de $1 \cdot 10^{-3}$ M, il se produit une stabilisation des rétentions.

Ces variations sont moins prononcées pour les anions les moins retenus, aussi bien inorganiques qu'organiques.

II.3.1.4 ROLE DU pH DE LA PHASE MOBILE.

Le pH de la phase mobile a un rôle prépondérant dans le choix d'une séparation de composés car :

- Il déplace les équilibres d'ionisation de l'éluant et éventuellement celui des solutés.

- Il modifie donc la force éluante.

De manière générale, l'augmentation du pH de l'éluant entraîne une diminution des rétentions.

La dissociation de l'acide phtalique, éluant, dont les pka sont de 2,9 et 5,5 augmente beaucoup quand le pH augmente au niveau de ces valeurs et sa force éluante varie de même (7,2,3,8).

Pour la plupart des composés, le passage de pH =4 à pH=6 divise le facteur de capacité par deux.

Dans le cas de l'analyse d'acides organiques, l'augmentation du pH accroît leur dissociation, c'est à dire la concentration des anions à séparer en même temps que celle de l'acide éluant, ce qui produit deux effets opposés sur la rétention.

II.3.2 PARTIE EXPERIMENTALE.

Avant de réaliser l'analyse des différents échantillons, nous avons d'abord étudié l'influence de la concentration de l'espèce éluante et du pH de la phase mobile à l'aide de solutés test susceptibles d'être rencontrés dans les eaux de différents oueds d'Algérie : Cl^- , I^- , NO_3^- .

Pour toutes les expériences, le débit est fixé à 2ml/mn et la température du four a été choisie à 30° C.

II.3.2.1 INFLUENCE DES PRINCIPAUX PARAMETRES D'ELUTION.

Cette étude a été réalisée sur 2 types d'ions : Cl^- et I^- . Les concentrations de la phase éluante ont été choisies égales à : $10^{-3} M$, $2 \cdot 10^{-3} M$, $2,5 \cdot 10^{-3} M$ et $5 \cdot 10^{-3} M$. Le pH a été fixé à 4,5.

Le tableau 3 illustre les valeurs des facteurs de capacité k' pour les différentes valeurs de concentration de la phase éluante.

Tableau 3 : Influence de la concentration de la phase éluante sur les propriétés de rétention.

Concentration de l'acide phtalique	Ion Cl^-			Ion I^-			
	$2 \cdot 10^{-3}$	$2,5 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$	10^{-3}	$2 \cdot 10^{-3}$	$2,5 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$
	1,8	1,4	0,7	6,0	3,4	2,5	1,2

Nous observons une diminution du facteur de capacité k' lorsque la concentration en acide phtalique augmente, ce qui est conforme aux résultats donnés par la littérature (24,27,28).

11.3.2.2 ETUDE DE L'INFLUENCE DU PH DE LA PHASE ELUANTE.

Cette étude a été réalisée sur trois types d'ions Cl^- , I^- et NO_3^- .

Dans un premier temps, la valeur de la concentration de l'acide phtalique a été fixée à $2,5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ pour les ions Cl^- et I^- .

Les valeurs du pH ont été portées égales à : 3; 3,86 et 4,20.

Le tableau 4 rassemble les valeurs des facteurs de capacité k' en fonction du pH de la phase mobile pour les ions Cl^- et I^- .

Tableau 4 : Influence du Ph de la phase éluante sur le facteur de capacité k' pour les ions Cl^- et I^- .

pH	Cl^-			I^-		
	3,00	3,86	4,20	3,00	3,86	4,20
k'	5,4	2,3	1,9	7,1	4,1	2,7

La concentration de l'acide phtalique a ensuite été fixée à $2 \cdot 10^{-3}$

pour les ions NO_3^- et I^- .

Les valeurs du pH ont été choisies égales à :

3; 3,86 et 4,5.

Le tableau 5 regroupe les valeurs des facteurs de capacité k' des ions NO_3^- et I^- pour les différents pH choisis.

Tableau 5 : Influence du Ph de la phase mobile sur le facteur de capacité k' des ions I^- et NO_3^- .

pH	I^-			NO_3^-		
	3	3,86	4,5	3	3,86	4,5
k'	7,6	4,80	3,40	7,0	3,8	2,5

On observe une fois de plus une diminution du facteur de capacité k' lorsque le pH de la phase éluante augmente.

3. Valeur de $[H_2A]$, $[HA^-]$, $[A^{2-}]$ à pH fixe pour différentes valeurs de C_0
 pH = 4,5

$C_0 \times 10^3$	$[H_2A]$	$[HA^-]$	$[A^{2-}]$
1	0,022	0,887	0,088
2	0,044	1,775	0,0176
2,5	0,055	2,22	0,22
5	0,111	4,44	0,44

Pour une concentration C_0 d'acide phtalique (H_2A) introduit dans la phase mobile on peut en déduire facilement la concentration des différentes espèces H_2A , HA^- et A^{2-} à l'équilibre pour un pH donné.

Il suffit de tenir compte du système de relations suivantes :

$$[H^+] [HA^-] = K_{a1} [H_2A] \quad (1) \text{ première dissociation}$$

$$[H^+] [A^{2-}] = K_{a2} [HA^-] \quad (2) \text{ deuxième dissociation}$$

$$[H_2A] + [HA^-] + [A^{2-}] = C_0 \quad (3) \text{ bilan matière}$$

$$\alpha_2 = \frac{[H_2A]}{C_0}, \quad \alpha_1 = \frac{[HA^-]}{C_0}, \quad \alpha_0 = \frac{[A^{2-}]}{C_0} \quad (4)$$

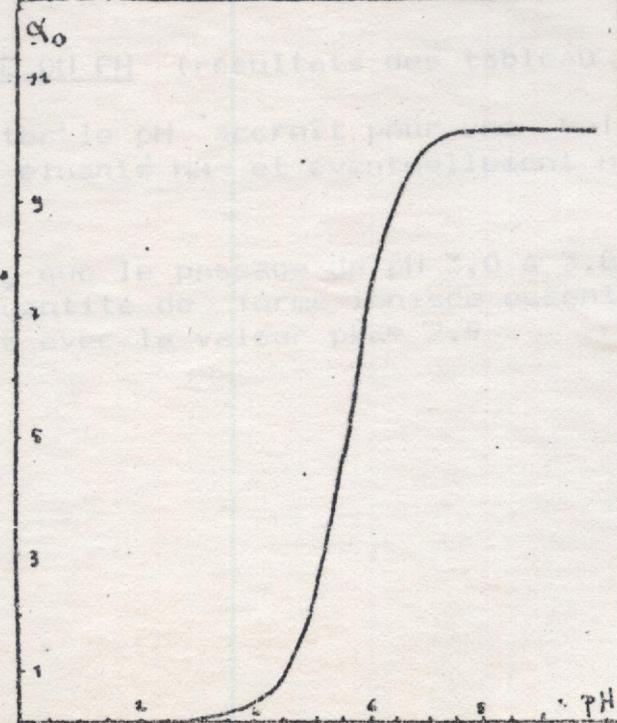
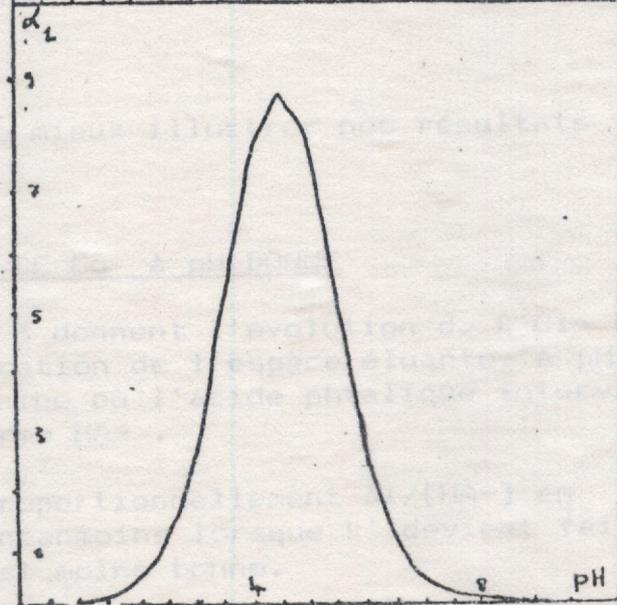
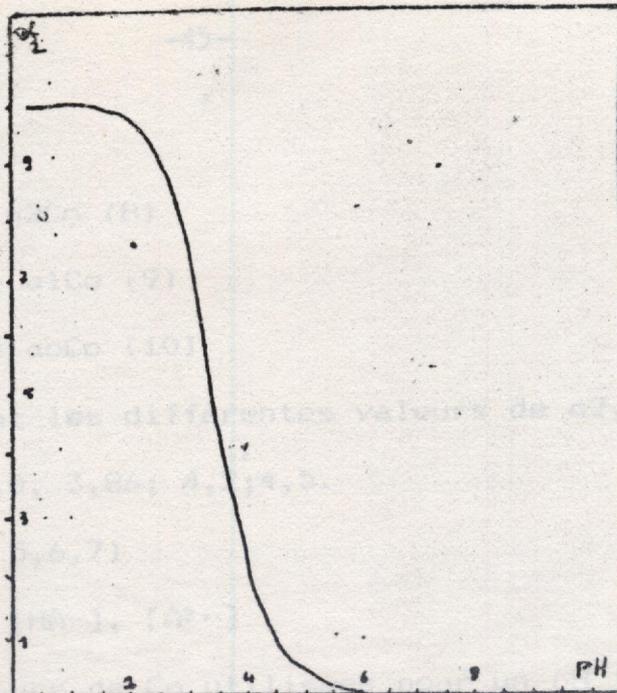
Fractions des différentes espèces présentes

La résolution du système conduit à :

$$\alpha_2 = 1 + \frac{K_{a1}}{[H^+]} + \frac{[K_{a1}K_{a2}]}{[H^+]^2} \quad (5) \quad \text{avec } K_{a1} = 10^{-2,9} \\ K_{a2} = 10^{-5,5}$$

$$\alpha_1 = \alpha_2 \frac{K_{a1}}{[H^+]} \quad (6)$$

$$\alpha_0 = \alpha_2 \frac{K_{a1}K_{a2}}{[H^+]^2} \quad (7)$$



c'est à dire $[H_2A] = \alpha_2 C_0$ (8)

$[HA^-] = \alpha_1 C_0$ (9)

$[A^{2-}] = \alpha_0 C_0$ (10)

Dans le tableau 6 figurent les différentes valeurs de α_2 , α_1 α_0 pour les valeurs de pH 3,0, 3,86; 4,2; 4,5.

expérimentées (équations 5,6,7)

et les valeurs de $[H_2A]$, $[HA^-]$, $[A^{2-}]$

pour les différentes valeurs de C_0 utilisées pour un pH fixé :

(équations 8,9 10).

Ces données permettent de mieux illustrer nos résultats précédents :

1° - ETUDE DE L'INFLUENCE DE C_0 à pH DONNE

Les résultats du tableau 3 donnent l'évolution de k' Cl^- et $k' I^-$ avec C_0 , la concentration de l'espèce éluante, à pH = 4,5 c'est à dire pour un domaine où l'acide phtalique intervient essentiellement sous forme HA^- .

k' semble bien évoluer proportionnellement $\alpha_1/[HA^-]$ en première approximation; néanmoins lorsque k' devient faible la précision de la mesure est moins bonne.

2° - ETUDE DE L'INFLUENCE DU PH (résultats des tableau 4 et 5)

Nous avons vu qu'augmenter le pH accroît pour une valeur de C_0 fixée la quantité d'ions éluants HA^- et éventuellement A^{2-} et par là même diminue k' .

Le tableau 6 montre bien que le passage de pH 3,0 à 3,86 modifie très sensiblement la quantité de forme ionisée essentiellement HA^- , ce qui est en accord avec la valeur $pka = 2,9$ et donc k' observés.

ainsi à $C_0 = 2,5 \times 10^{-3}$ M

k'_{Cl^-} évolue de 7,1 à 2,3 (tableau 4)

et à $C_0 = 2,10 \times 10^{-3}$ M

k'_{I^-} évolue de 7,6 à 4,80

$k'_{NO_3^-}$ de 7,0 à 3,80 (tableau 5)

alors que le passage de pH 3,86 à 4,20 provoque une moindre variation de concentration d'ions éluants et donc moindre de k'

ainsi à $C_0 = 2,5 \times 10^{-3}$ M de pH 3,86 à 4,20

on a respectivement pour k'_{Cl^-} : 2,3 et 1,9

et à $C_0 = 2,0 \times 10^{-3}$ M k'_{I^-} : 4,80 et 3,40.

$k'_{NO_3^-}$: 3,8 et 2,5.

Nous n'avons pas effectué de bilan plus précis étant donné la présence d'autres ions mineurs à côté de HA^- participant également à l'éluion.

Pour la suite de notre travail, la valeur du pH a été fixée à 4,5 afin d'obtenir une analyse plus rapide ce qui permet à la fois un gain de temps et un dosage d'ions se trouvant à l'état de traces. La concentration de l'acide phtalique est choisie de façon à satisfaire les paramètres :

sélectivité, résolution et rapidité.

Les premiers essais ont été réalisés avec une concentration égale à $2 \cdot 10^{-3}$ M.

II.3.3 ANALYSE QUALITATIVE D'ECHANTILLONS DE PROVENANCE DIVERSES.

Un mélange étalon a été réalisé au moyen des ions suivants : Cl^- , NO_2^- , NO_3^- , SO_4^{--} , I^- , HCO_3^- .

La figure 10 représente le chromatogramme obtenu avec ces différents anions.

Nous pouvons constater qu'à pH 4,5 et avec une concentration en acide phtalique égale à $2 \cdot 10^{-3}$ M, nous obtenons une séparation complète avec un temps d'analyse de 20 minutes une bonne sélectivité.

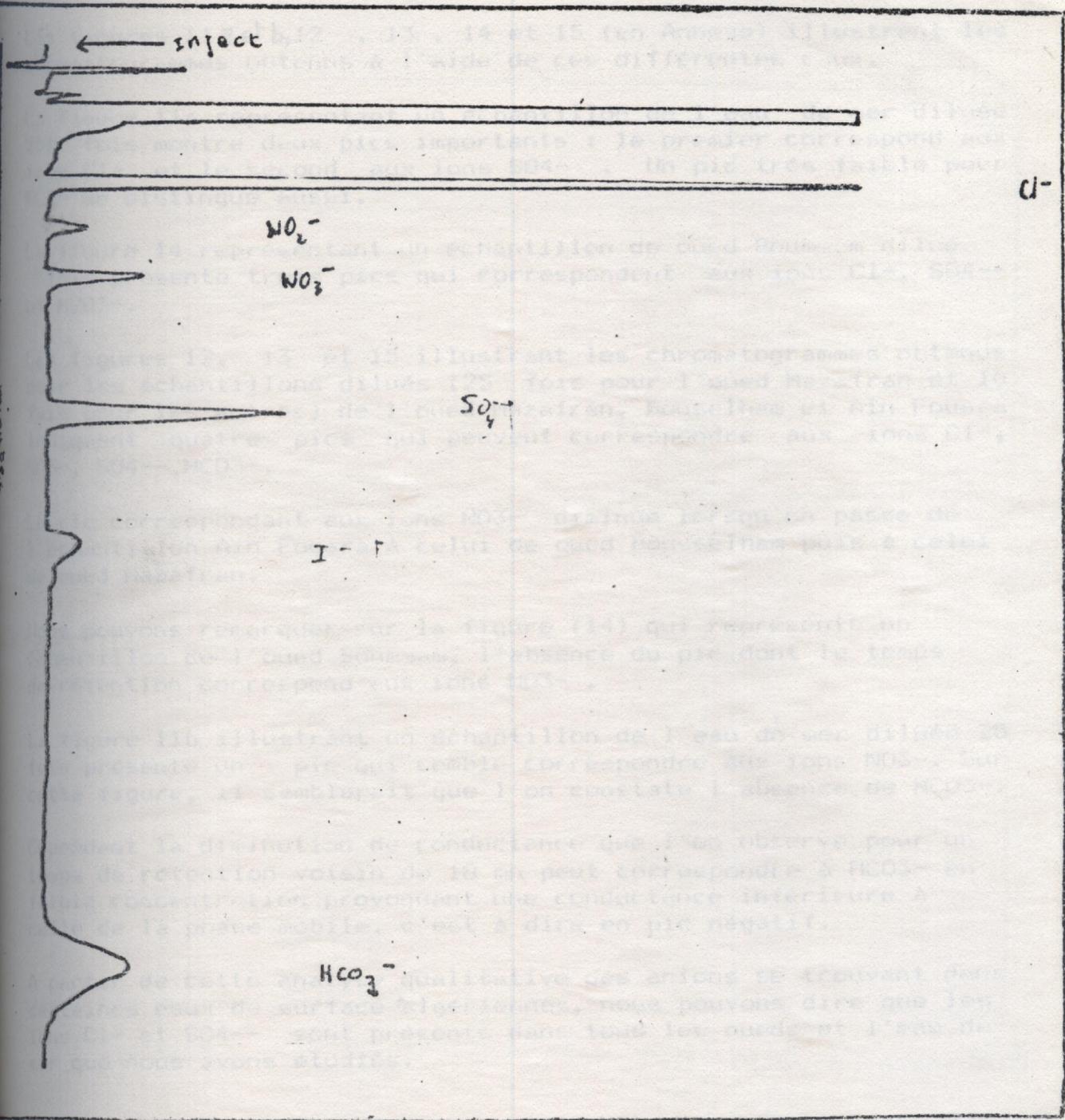


Figure 10 : Chromatogramme du mélange solutés - tests : anions.

Les eaux de mer, de oued Mazafran, de oued Bouselham, de oued Soummam, de Ain Fouara ont été analysés dans les mêmes conditions que le mélange étalon après avoir été diluées.

Les figures 11a et b, 12, 13, 14 et 15 (en Annexe) illustrent les chromatogrammes obtenus à l'aide de ces différentes eaux.

La figure 11a représentant un échantillon de l'eau de mer diluée 250 fois montre deux pics importants : le premier correspond aux ions Cl^- et le second aux ions SO_4^{--} . Un pic très faible pour NO_2^- se distingue aussi.

La figure 14 représentant un échantillon de oued Soummam dilué 25 fois présente trois pics qui correspondent aux ions Cl^- , SO_4^{--} et HCO_3^- .

Les figures 12, 13 et 15 illustrent les chromatogrammes obtenus pour les échantillons dilués (25 fois pour l'oued Mazafran et 10 fois pour les autres) de l'oued Mazafran, Bouselham et Ain Fouara indiquent quatre pics qui peuvent correspondre aux ions Cl^- , NO_3^- , SO_4^{--} , HCO_3^- .

Le pic correspondant aux ions NO_3^- diminue lorsqu'on passe de l'échantillon Ain Fouara à celui de oued Bouselham puis à celui de oued Mazafran.

Nous pouvons remarquer sur la figure (14) qui représente un échantillon de l'oued Soummam, l'absence du pic dont le temps de rétention correspond aux ions NO_3^- .

La figure 11b illustrant un échantillon de l'eau de mer diluée 25 fois présente un pic qui semble correspondre aux ions NO_3^- . Sur cette figure, il semblerait que l'on constate l'absence de HCO_3^- .

Dépendant la diminution de conductance que l'on observe pour un temps de rétention voisin de 18 mn peut correspondre à HCO_3^- en faible concentration provoquant une conductance inférieure à celle de la phase mobile, c'est à dire en pic négatif.

A partir de cette analyse qualitative des anions se trouvant dans certaines eaux de surface algériennes, nous pouvons dire que les ions Cl^- et SO_4^{--} sont présents dans tous les oueds et l'eau de mer que nous avons étudiés.

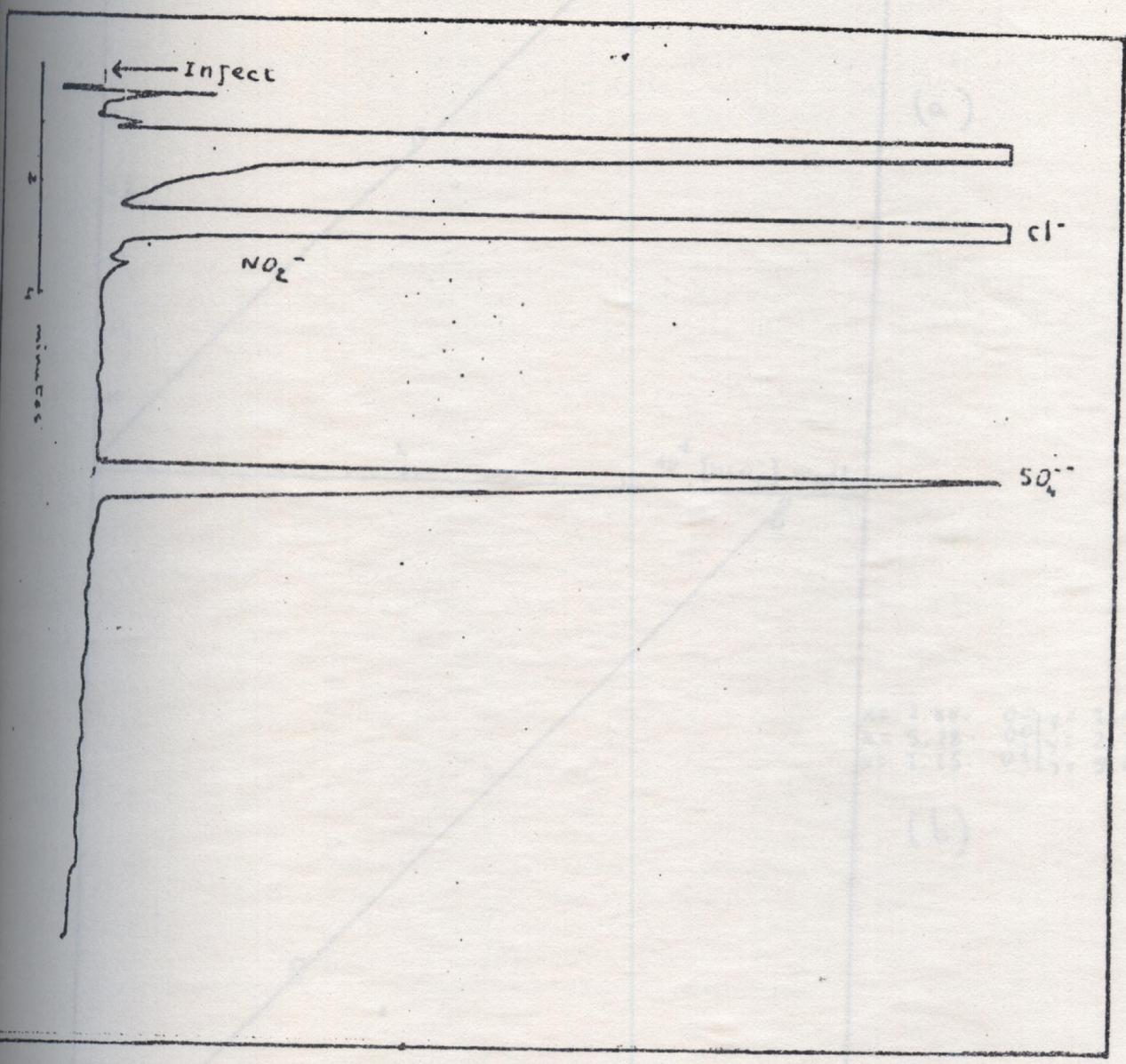
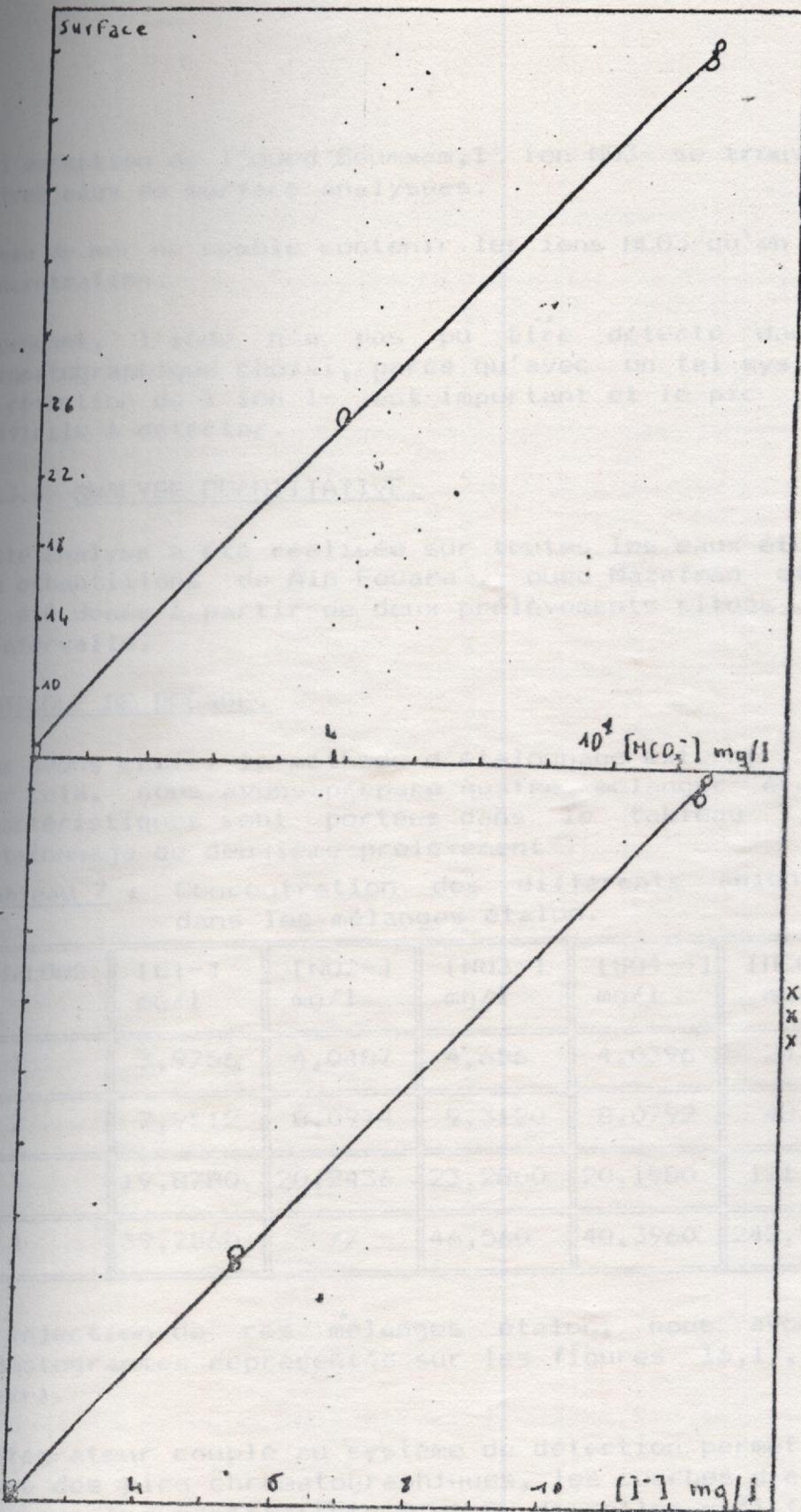


Figure 11 a : Chromatogramme de l'eau de mer. (diluee 1/50)

11 mg/l
[Premier prélevement]



$x = 1.034 \ 01 \ y = 6.05 \cdot 04$
 $x = 4.734 \ 01 \ y = 2.67 \cdot 05$
 $x = 7.761 \ 01 \ y = 4.95 \cdot 09$

(a)

$x = 2.88 \cdot 00 \ y = 1.40 \cdot 0$
 $x = 5.78 \cdot 00 \ y = 2.72 \cdot 0$
 $x = 1.15 \cdot 01 \ y = 5.42 \cdot 0$

(b)

Figure 20 : Courbes d'étalonnage (anions).
(Premier prélèvement).

A l'exception de l'oued Soummam, l'ion NO_3^- se trouve dans les autres eaux de surface analysées.

L'eau de mer ne semble contenir les ions HCO_3^- qu'en faible concentration.

Cependant, l'iode n'a pas pu être détecté dans le système chromatographique choisi, parce qu'avec un tel système, le temps de rétention de l'ion I^- est important et le pic très large est difficile à détecter.

II.3.4 ANALYSE QUANTITATIVE.

Cette analyse a été réalisée sur toutes les eaux étudiées. Les échantillons de Ain Fouara, oued Mazafran et oued Soummam ont été dosés à partir de deux prélèvements situés à trente mois d'intervalle.

PROTOCOLE DE DOSAGE.

Nous avons choisi la méthode d'étalonnage externe. Pour cela, nous avons préparé quatre mélanges étalons dont les caractéristiques sont portées dans le tableau 7 qui concerne l'étalonnage du deuxième prélèvement.

Tableau 7 : Concentration des différents anions étudiés dans les mélanges étalon.

ETALONS	$[\text{Cl}^-]$ mg/l	$[\text{NO}_2^-]$ mg/l	$[\text{NO}_3^-]$ mg/l	$[\text{SO}_4^{--}]$ mg/l	$[\text{HCO}_3^-]$ mg/l
E 1	3,9756	4,0487	4,656	4,0396	24,2594
E 2	7,9512	8,0974	9,3120	8,0792	48,5188
E 3	19,8780	20,2436	23,2800	20,1980	121,297
E 4	39,7560	//	46,560	40,3960	242,594

Par injection de ces mélanges étalon, nous avons obtenu les chromatogrammes représentés sur les figures 16,17,18 et 19 (En annexe).

L'intégrateur couplé au système de détection permet d'obtenir l'aire des pics chromatographiques, les courbes d'étalonnage ainsi que les coefficients A et B de celles-ci (A : ordonnée à l'origine, et B : pente de la droite).

Les surface des pics ainsi obtenues sont portées en fonction des concentrations des échantillons correspondants sur la figure 20 (et 21 en annexe).

Les tableaux B a et B b regroupent les valeurs des coefficients A et B des courbes d'étalonnage correspondant aux deux prélèvements (dosage des anions).

TABLEAU B a (premier prélèvement).

ANIONS	A	B	R (Facteur de corrélation
Cl-	- 1,48 10	1,51 10	0,99
NO2-	-1,87 10	1,01 10	0,99
NO3-	-5,60 10	7,34 10	0,99
SO4--	-1,35 10	1,27 10	0,99
HCO3-	4,53 10	6,27 10	0,99
I-	4,25 10	4,57 10	0,99

TABLEAU B b (deuxième prélèvement).

ANIONS	A	B	R (Facteur de corrélation
Cl-	- 3,41 10	6,48 10	0,99
NO2-	3,12 10	4,04 10	0,99
NO3-	-1,40 10	3,16 10	0,99
SO4--	8,93 10	1,15 10	0,99
HCO3-	2,77 10	2,28 10	0,99

Les échantillons des différents oueds sont ensuite chromatographiés après dilution.

Les résultats obtenus sont rassemblés dans les tableaux 9 et 10.

Ceux ci regroupent les valeurs des surfaces des pics chromatographiques correspondant aux différents échantillons d'eau, ainsi que la quantité d'anions dans chaque oued pour les deux prélèvements.

Tableau 9 : Résultats quantitatifs du 1er prélèvement (juillet 98)

Anions	Eau de Mer	Oued Bousselahae	Ain Fouara	Oued Mazatran	Oued Soumman
Cl- Surface Concentration en mg/l	8214797,00 20536,99	466037,00 46,80	621401,00 62,14	2494079,00 498,81	1644195,00 411,05
NO3- Surface Concentration en mg/l	12137,00 43,22	15261,33 21,54	53085,67 73,05	3612,00 16,885	/ /
SO4-- Surface Concentration en mg/l	145802,00 2687,24	45631,00 36,68	106246,00 64,45	105862,67 210,364	150424,00 297,75
HCO3- Surface Concentration en mg/l	/ /	221434,67 345,89	226508,33 357,328	93108,50 353,11	24332,5 115,10

TABLEAU 10 (Prélèvement effectué en janvier 1989).
Résultats quantitatifs du deuxième prélèvement.

Anions	Ain Fouara dilué au 1/5	Oued Mazatran dilué au 1/5	Oued Soumman dilué au 1/5
Cl- Surface Concentration	472337,00 39,05 mg/l	1279828,7 101,31 mg/l	1671901,3 657,68mg/l
NO3- Surface Concentration	355006,00 58,41mg/l	233656,00 39,20 mg/l	/ /
SO4-- Surface Concentration	1009470,6 30,50mg/l	3664878,4 118,53mg/l	686780,00 132,18mg/l
HCO3- Surface Concentration	15061990,0 269,86mg/l	17821541,0 330,44mg/l	576804,00 329,17mg/l

II.4 ANALYSE DES CATIONS

II.4.1. MISE AU POINT D'UN SYSTEME CHROMATOGRAPHIQUE.

II.4.1.1. CHOIX DE LA PHASE ECHANGEUSE.

Le dosage des éléments métalliques a été grandement facilité par le développement des méthodes spectrophotométriques, absorption atomique puis spectrophotométrie d'émission atomique à plasma induit haute fréquence (I.C.P.)

La chromatographie ionique comparée aux méthodes spectrophotométriques présente un double intérêt : c'est une méthode beaucoup moins coûteuse et permettant l'analyse de plusieurs ions simultanément.

Par rapport à la chromatographie des anions, la chromatographie haute performance des cations inorganiques, métaux essentiellement ne s'est développée que depuis peu de temps, sauf pour les alcalins et les alcalino terreux.

II.4.1.2. CHOIX DE LA PHASE MOBILE.

Les cations métalliques ont des affinités pour les échangeurs qui varient fortement selon leur charge et qui deviennent très importantes pour les ions alcalino-terreux ou de transition.

Si les ions alcalins monovalents sont facilement élués par le proton, les ions des autres familles ne peuvent être déplacés que par des concentrations très faibles en H^+ , c'est à dire des solutions acides très concentrées, plusieurs fois normales.

C'est pourquoi pour rester dans des domaines de concentrations commodes, les phases mobiles sont en général constituées de solutions d'ions de charges différentes suivant la charge des cations élués.

Ainsi, la séparation des métaux alcalins est réalisée au moyen de solutions acides faiblement concentrées : Une solution ayant un pH de l'ordre de 2,5 à 3,5 suffit en général.

Mais les métaux alcalino-terreux seront élués par des ions divalents tels que les dications fournis par solutions d'éthylène diammonium par exemple.

L'analyse des eaux de surface a été réalisée sur les échantillons de Ain Fouara, Oued Mazafran (Macta-Kheira) et Oued Soummam.

Ces derniers ont été injectés dans les mêmes conditions opératoires que les solutés tests.

La figure 23 montre les chromatogrammes obtenus :

D'après cette figure nous pouvons constater la présence des trois ions : Na^+ , NH_4^+ et K^+ dans l'eau provenant de l'oued Mazafran.

Les eaux de Ain Fouara et l'oued Soummam ne contiennent que des ions Na^+ et K^+ .

11.4.3.3 DOSAGE DES ECHANTILLONS.

Cette analyse a été réalisée à partir des trois échantillons précédents.

Le protocole de dosage est identique à celui des anions.

Le tableau 11 représente les concentrations des mélanges étalon.

TABLEAU 11 Concentration des mélanges étalon pour le dosage des cations.

ETALONS	[Na^+] mg/l	[NH_4^+]mg/l	[K^+] mg/l
E1	3,8910	0,742	3,671
E2	7,7824	7,484	7,342
E3	19,4560	18,710	16,35,44
E4	38,9120	37,4210	36,7090

A partir des chromatogrammes étalons, nous avons pu tracer les courbes d'étalonnage comme précédemment et déterminer les coefficients A et B.

Les courbes d'étalonnage sont porté sur la figure (24) (NH_4^+ en annexe)

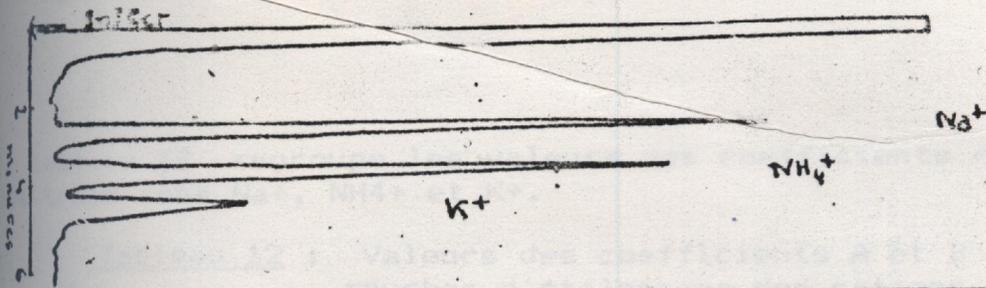


Figure 22 : Chromatogramme de solutés - tests cations.

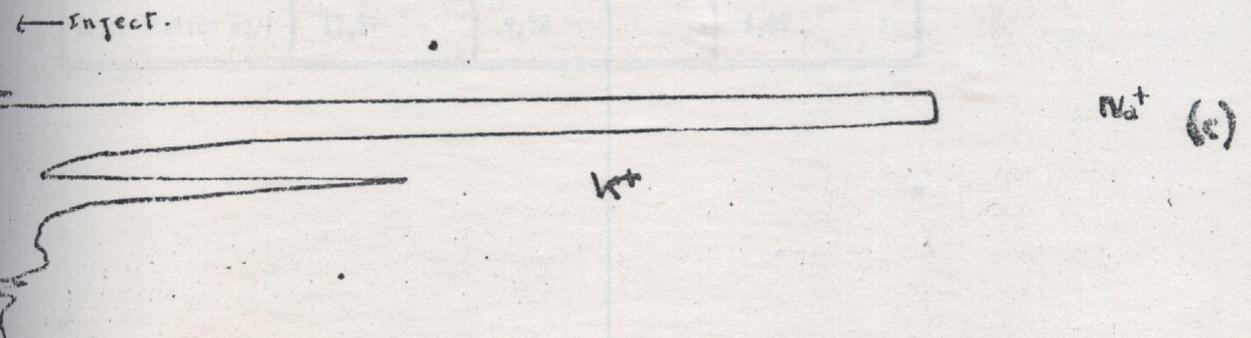
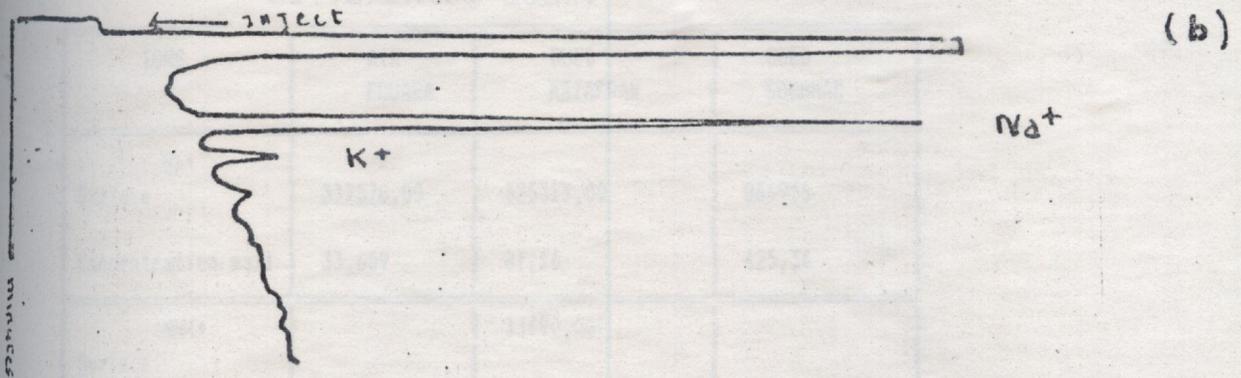
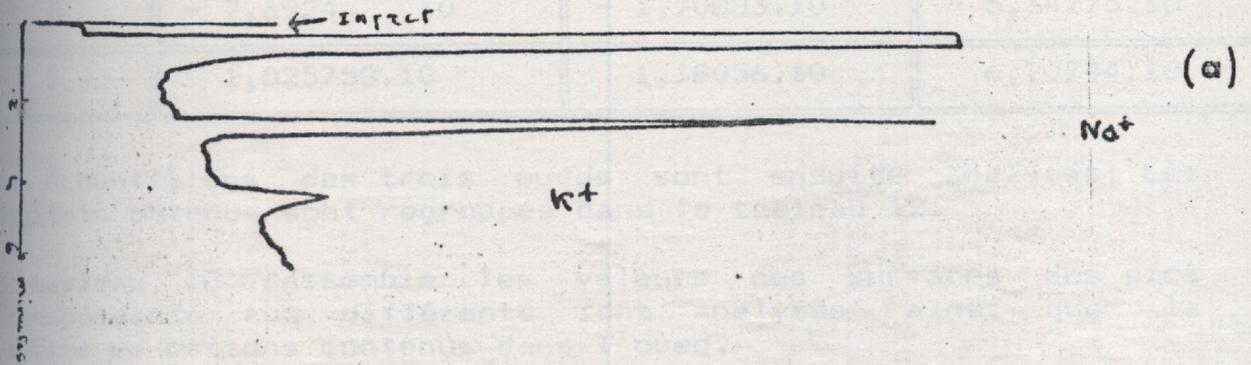


Figure 23 : Chromatogrammes des eaux de Ain Fouara (a) quid

Le tableau 12 regroupe les valeurs des coefficients A et B pour les trois ions Na⁺, NH₄⁺ et K⁺.

Tableau 12 : Valeurs des coefficients A et B relatifs aux courbes d'étalonnage des cations.

ions	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺
A	- 7,6924. 10	- 1,70883.10	- 5,34773.10
B	1,025758.10	1,18056.10	6,20744.10

Les échantillons des trois oueds sont ensuite analysés; Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau 12.

Ce tableau 13 rassemble les valeurs des surfaces des pics correspondants aux différents ions analysés ainsi que la quantité de cations contenus dans l'oued.

Tableau 13 : Résultats quantitatifs des cations contenus dans différentes eaux.

IONS	AIN FOUARA	OUED MAZAFRAN	OUED SOUMMAN
Na ⁺			
Surface	337570,00	325313,00	666956
Concentration mg/l	33,659	81,16	425,34
NH ₄ ⁺			
Surface	//	33490,00	//
Concentration mg/l	//	10,71	//
K ⁺			
Surface	728328,5	541477	324548
Concentration mg/l	12,59	9,58	6,09

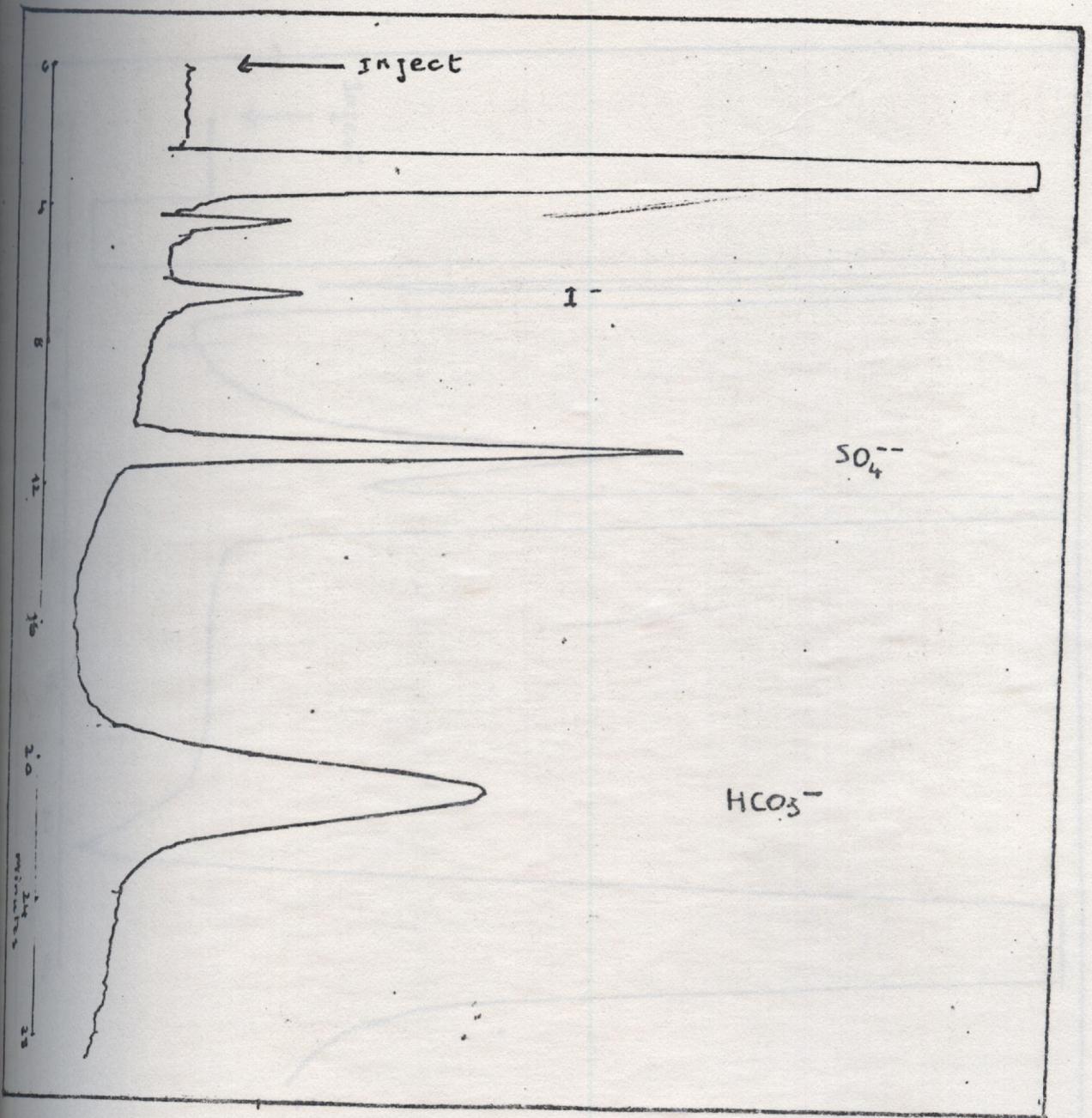


Figure 31 :Chromatogrammes de solutés test par U.V.inverse.

Figure 32 (a)

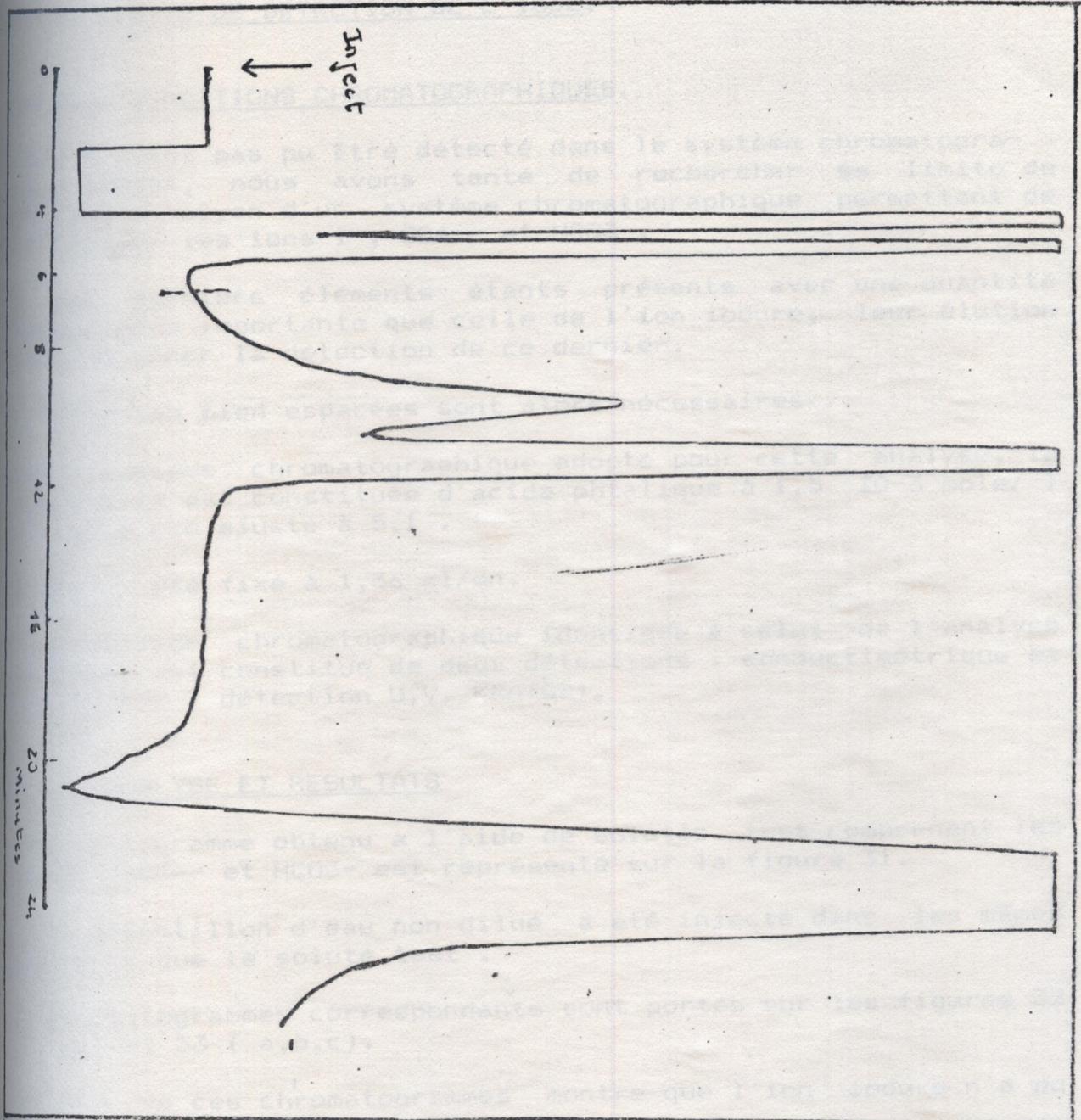


Figure 32 (a)

II.4.5. LIMITE DE DETECTION DE L'IODE.

II.4.5.1. CONDITIONS CHROMATOGRAPHIQUES.

L'iode n'ayant pas pu être détecté dans le système chromatographique choisi, nous avons tenté de rechercher sa limite de détection au moyen d'un système chromatographique permettant de bien séparer les ions I^- , SO_4^{--} et HCO_3^- .

Ces deux derniers éléments étant présents avec une quantité beaucoup plus importante que celle de l'ion iodure, leur élution risque de gêner la détection de ce dernier.

Des rétentions bien espacées sont alors nécessaires.

Dans le système chromatographique adopté pour cette analyse, la phase mobile est constituée d'acide phtalique à $1,5 \cdot 10^{-3}$ mole/l et le pH a été ajusté à 5,1.

Le débit a été fixé à 1,36 ml/mn.

L'appareillage chromatographique identique à celui de l'analyse des anions est constitué de deux détecteurs : conductimétrique et U.V. inverse (détection U.V. KRATOS).

II.4.5.2. ANALYSE ET RESULTATS

Le chromatogramme obtenu à l'aide de solutés test comprenant les ions I^- , SO_4^{--} et HCO_3^- est représenté sur la figure 31.

Chaque échantillon d'eau non dilué a été injecté dans les mêmes conditions que le soluté test.

Les chromatogrammes correspondants sont portés sur les figures 32 (a,b,c) et 33 (a,b,c).

L'examen de ces chromatogrammes montre que l'ion iodure n'a pu être détecté dans ces conditions.

REMARQUES

1*) L'ion strontium Sr^{++} a un temps d'élution très proche de celui de Ca^{++} dans les conditions chromatographiques utilisées.

Afin de s'assurer que cet élément ne gêne pas le dosage de l'ion Ca^{++} , une analyse de tous les échantillons d'eau à l'aide de la technique de spectrophotométrie d'émission atomique à plasma induit haute fréquence (I.C.F.) a été réalisée. Les résultats sont rassemblés dans le tableau 32.

Tableau 32: Valeurs des concentrations des cations divalents obtenues par la méthode ICP.

Eau (mg/l)	Mg^{++}	Ca^{++}	Sr^{++}	Ba^{++}
Ain Fouara	26,9	69,4	0,68	0,26
Oued Mazafran	49,9	90,4	1,67	0,07
Oued Soummam	53,2	11,40	2,87	0,17

Les valeurs obtenues à l'aide de cette méthode sont assez proches de celles de la méthode chromatographique.

La concentration faible de l'ion Sr^{++} a pu être déterminée : elle se situe entre 0,7 et 2,9 mg/l , celle de Ba^{++} très faible varie entre 0,07 et 0,26 mg/l.

2*) Pensant que l'iode pouvant se trouver à une concentration nettement plus faible que les autres constituants dans les différentes eaux, nous avons tenté de rechercher la limite de détection de celui ci au moyen du même dispositif expérimental que pour l'analyse des autres ions.

Le tableau 30 regroupe les valeurs des coefficients A et B pour les ions Mg⁺⁺ et Ca⁺⁺.

Tableau 30: Valeurs des coefficients A et B correspondants aux cations divalents.

IONS	A	B	R
Mg ⁺⁺	26 621	- 4482	0,99
Ca ⁺⁺	13 417	- 19474	0,99

Les trois catégories d'échantillons d'eau sont ensuite analysées.

Le tableau 31 regroupe les résultats obtenus pour les surfaces et les concentrations correspondantes des ions.

Tableau 31: Concentration des cations divalents dans les échantillons.

	Ain Fouara dilué 10/3	Oued Mazafran dilué 5fois	Oued Soummam dilué 5 fois
Mg ⁺⁺ Surface Concentration mg/l	221285 28,3	251886 48,2	280787 53,8
Ca ⁺⁺ Surface Concentration mg/l	263739 70,4	216586 88	278108 110,9

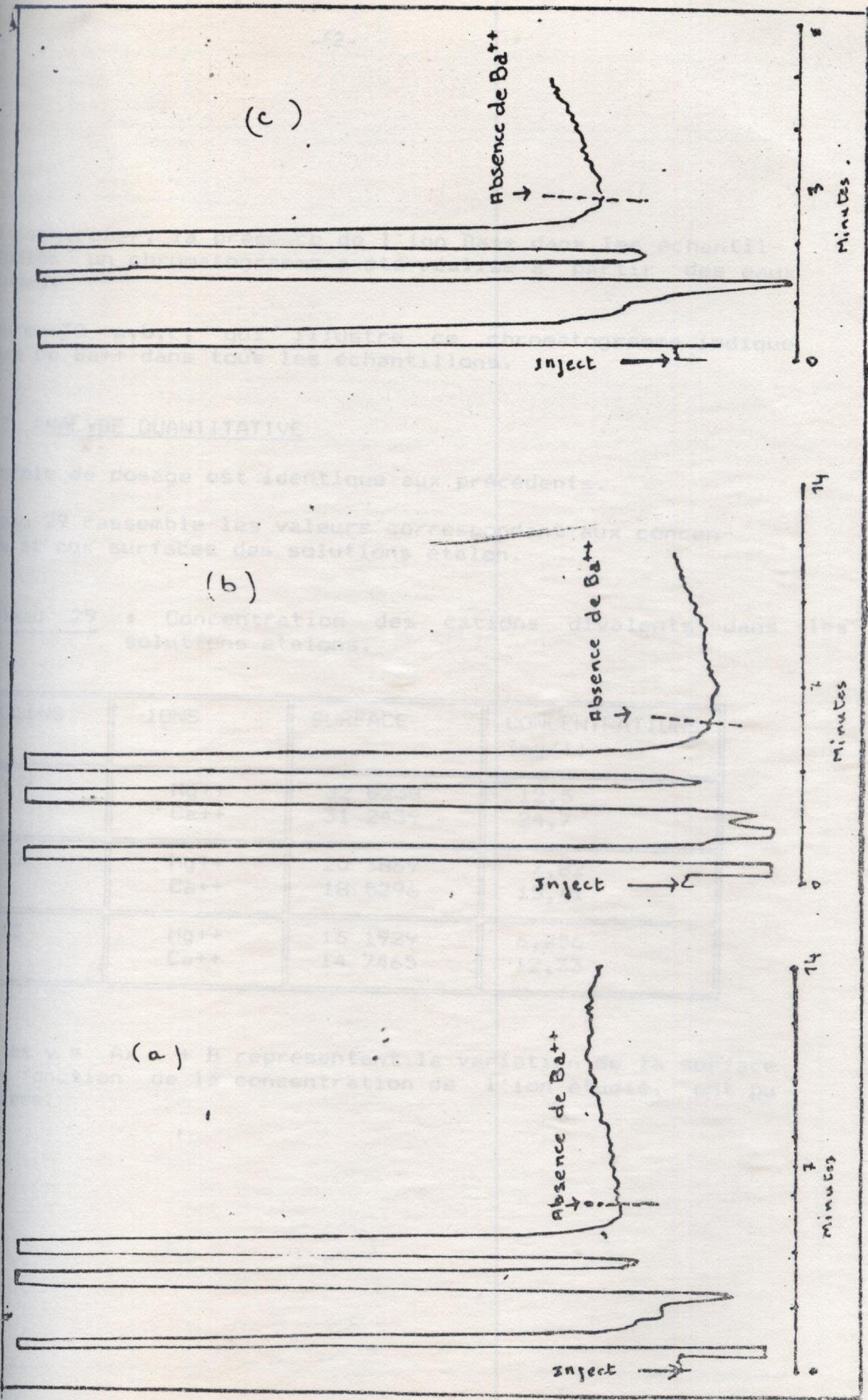


Figure 30 (a,b,c): Chromatogrammes des trois catégories d'eau

Afin de rechercher, la présence de l'ion Ba⁺⁺ dans les échantillons étudiés un chromatogramme a été réalisé à partir des eaux non diluées.

La figure 30 a,b,c, qui illustre ce chromatogramme indique l'absence de Ba⁺⁺ dans tous les échantillons.

II.4.4.3. ANALYSE QUANTITATIVE

Le protocole de dosage est identique aux précédents.

Le tableau 29 rassemble les valeurs correspondant aux concentrations et aux surfaces des solutions étalon.

Tableau 29 : Concentration des cations divalents dans les solutions étalons.

ÉTALONS	IONS	SURFACE	CONCENTRATIONS (mg/l)
E1	Mg ⁺⁺	32 8238	12,5
	Ca ⁺⁺	31 2439	24,7
E2	Mg ⁺⁺	20 3869	7,82
	Ca ⁺⁺	18 5296	15,41
E3	Mg ⁺⁺	16 1929	6,256
	Ca ⁺⁺	14 7465	12,33

Les droites $y = Ax + B$ représentant la variation de la surface pic en fonction de la concentration de l'ion étudié, ont pu être tracées.

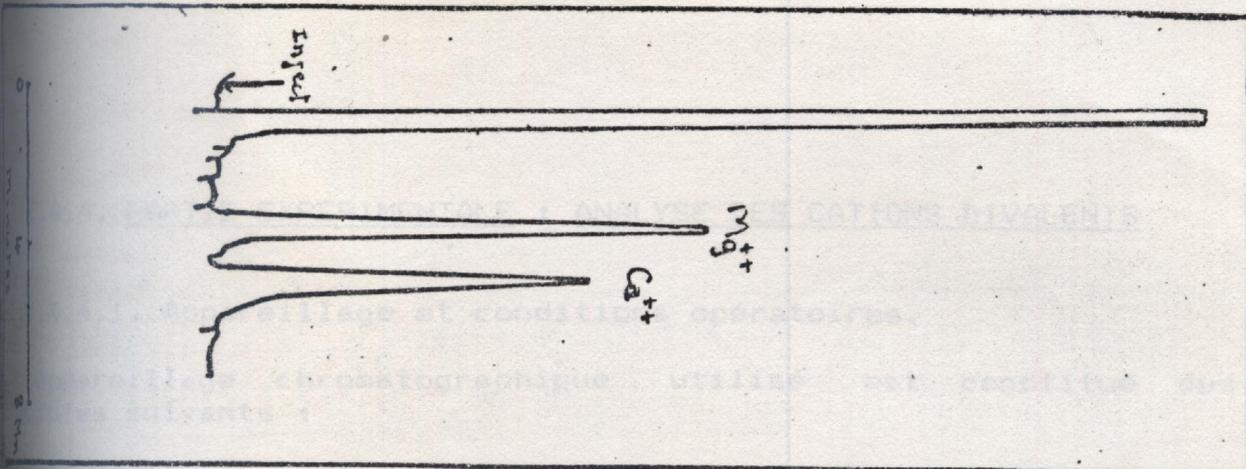


Figure 28 : Chromatogrammes de solutés test (cations divalents).

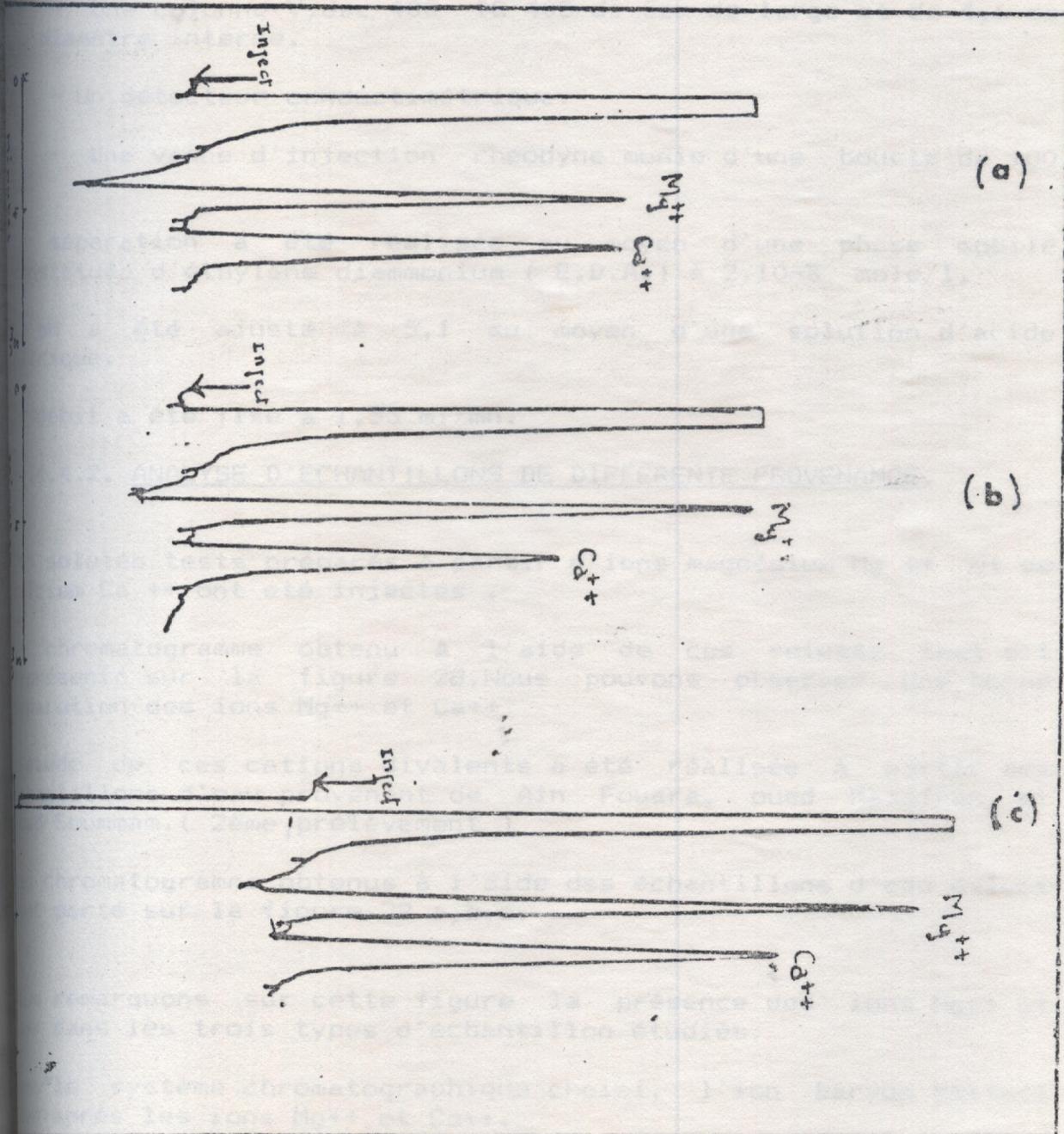


Figure 29 (a,b,c): Chromatogrammes des eaux de Hazafren, Oued Bouazza (cations divalents).

II.4.4. PARTIE EXPERIMENTALE : ANALYSE DES CATIONS DIVALENTS

II.4.4.1. Appareillage et conditions opératoires.

L'appareillage chromatographique utilisé est constitué des modules suivants :

- Une pompe à pression constante de type Leroy Somer.
- Une colonne Vydac, 400 IC 405 de 5cm de large et de 4,6 cm de diamètre interne.
- Un détecteur conductimétrique.
- Une vanne d'injection rhéodyne munie d'une boucle de 100 μ l.

La séparation a été réalisée au moyen d'une phase mobile constituée d'éthylène diammonium (E.D.A.) à $2 \cdot 10^{-3}$ mole/l.

Le pH a été ajusté à 5,1 au moyen d'une solution d'acide nitrique.

Le débit a été fixé à 1,53 ml/mn.

II.4.4.2. ANALYSE D'ECHANTILLONS DE DIFFERENTE PROVENANCE.

Des solutés tests préparés à partir d'ions magnésium Mg^{++} et de calcium Ca^{++} ont été injectés .

Le chromatogramme obtenu à l'aide de ces solutés test est représenté sur la figure 28. Nous pouvons observer une bonne séparation des ions Mg^{++} et Ca^{++}

L'étude de ces cations divalents a été réalisée à partir des échantillons d'eau provenant de Ain Fouara, oued Mazafran, et oued Soummam. (2ème, prélèvement)

Les chromatogrammes obtenus à l'aide des échantillons d'eau dilués sont portés sur la figure 29 a, b, c.

Nous remarquons sur cette figure la présence des ions Mg^{++} et Ca^{++} dans les trois types d'échantillon étudiés.

Dans le système chromatographique choisi, l'ion Baryum Ba^{++} est élué après les ions Mg^{++} et Ca^{++} .

4.5.3. RECHERCHE DE LA LIMITE DE DETECTION DE L'IODE I-

Nous avons tenté de rechercher la limite de détection de l'iode moyen du même système chromatographique.

La concentration de la solution injectée est de 3,462 mg/l

Les mesures du bruit de fond et du signal de I- ont été réalisées sur les deux types de détection.

Tableau 33: Valeurs du signal, du bruit de fond et de la limite de détection obtenues à l'aide des deux types de détections.

Signal mm	Bruit mm	CONDUCTIMETRIE		Signal mm	Bruit mm	U.V INVERSE	
		Signal/Bruit=Limite de détection(mg/l)				Signal/Bruit=Limite de détection(mg/l)	
		Calculée avec 3 fois le bruit de fond	Calculée 2 fois le bruit de fond			Calculée avec 3 fois le bruit de fond	Calculée avec 2 fois le bruit de fond
37	5.5	1,54	1,02	44	2,0	0,47	0,31
37	8,5	2,3	1,59	43	2,0	0,48	0,32

Le tableau (33) illustre les valeurs du signal, du bruit de fond et de la limite de détection obtenue à l'aide des deux types de détection.

La détection U.V. interne semble la plus sensible.

Elle est de l'ordre de 0,3 mg/l si le signal est égal à 2 fois le bruit de fond alors qu'elle est supérieure à 1mg/l pour la détection conductimétrique.

Les résultats obtenus à partir de cette analyse montrent que les échantillons d'eau étudiés contiennent moins de 0,5 mg/l d'ion

A l'issue, de cette analyse, nous avons préféré rechercher une méthode plus sensible et plus appropriée. Cette étude fait objet du troisième chapitre.

CONCLUSION.

Nous avons pu analyser certaines eaux de surface algériennes à l'aide de la technique de chromatographie ionique.

Considérant l'influence de certains paramètres, bien décrite dans la littérature tels que la capacité de la résine, le pH, la nature et la concentration de la phase mobile, nous avons pu déterminer la présence de certains ions d'une façon sensible, rapide et sans préparation de l'échantillon.

Les résultats obtenus montrent que les différentes eaux analysées contiennent en général le même type de composés : Cl^- , NO_3^- , SO_4^{--} , HCO_3^- , Na^+ , K^+ , Mg^{++} , Ca^{++} .

Les ions sulfate SO_4^{--} et chlorure Cl^- semblent plus importants que les ions nitrate et ceci rejoint les résultats publiés dans la littérature (30) (31).

Nous avons pu constater une forte concentration de carbonate dans tous les oueds.

L'analyse des deux prélèvements présente des écarts assez importants.

Parmi les cations, le sodium est l'élément le plus important ainsi que le calcium (surtout dans l'oued Soummam).

L'eau de Ain Fouara contient une quantité faible d'ions calcium et magnésium.

Nous n'avons pas pu détecter l'iode avec le système chromatographique choisi.

Étant un élément vital pour l'organisme humain, il serait utile de rechercher d'autres techniques pour l'analyser.

Il existe plusieurs méthodes pour le dosage de l'ion iodure, c'est ce que nous allons décrire dans le prochain chapitre.

- CHAPITRE III -

ETUDE CHIMIQUE DE L'IODE

III.1 INTRODUCTION.

L'iode n'a pu être quantifié par le système chromatographique choisi.

Vu le rôle important que cet élément joue dans l'environnement, nous nous sommes proposés d'étudier la possibilité d'autres techniques pour l'analyser particulièrement dans certains oueds algériens se situant dans les régions où sa carence donne naissance à une maladie appelée goitre (32)(40)(41)(42).

La méthode de dosage choisie est la méthode catalytique en raison de sa rapidité, sa fiabilité et sa sensibilité.

Dependant, avant de procéder à l'étude de cette technique, il paraît utile de rappeler les nombreuses propriétés de l'iode.

Ce travail fait l'objet du troisième chapitre.

III.2 L'IODE DANS L'ENVIRONNEMENT.

III.2.1. LOCALISATION DE L'IODE.

L'iode est un élément très étudié depuis sa découverte par Courtois en 1911 (32).

Il se présente en général dans les eaux de mer ou les eaux naturelles essentiellement sous forme d'iodure et d'iodate(33)(34)(35)(36).

Dependant, sa concentration sous forme organique (méthyl ou diméthyl) (32) ou sous forme radioactive (37)(38)(39) est très faible.

III.2.2 L'IODE DANS LE MILIEU NATUREL.

L'iode est un élément disséminé un peu partout dans la nature.

III.2.2.1 L'IODE DANS LE SOL (32)(43)

Il existe sous forme de sel dans les minerais et les roches granitiques, citons par exemple :

Les phosphorites du Lot (FRANCE)

Les minerais de fer du LUXEMBOURG (2 kg d'iodure alcalin par tonne de fer produit).

Les roches granitiques du JAPON (0,15 g/kg)

III.2.2.2 DANS LE MONDE VEGETAL. (32).

Certains céréales, fruits et légumes contiennent de l'iode à des concentrations variables (Tableau 14) :

Tableau 14 : Valeurs de la teneur en iode dans les céréales, fruits et légumes.

Teneur en iode en microgramme par kg de plantes fraîches							
Blé 14 à 70	Avoine 750	Mais 6 à 11	Orge 9 à 944	Orange 2 à 16	Soja 244	Carotte 8 à 2400	Thé 73 à 80

III.2.2.3 CHEZ LES ANIMAUX MARINS (32)

Divers animaux marins concentrent l'iode.

Le tableau 15 représente la teneur en iode en gramme par kilogramme de poids sec d'animaux marins.

Tableau 15 : Valeur de la teneur en iode chez les animaux marins.

Faune	Concentration en gramme par kg de poids sec
Eponge des mers tropicales	0,03 à 16
Hareng	0,52 à 2,56
Sardine	0,6
Paie	0,20
Hoard	11,6

DANS LES RIVIERES (60 61)

certaines rivières contiennent de l'iode jusqu'à une concentration de 15,1 µg/l :

- En Yougoslavie : - Rude Samoba Croatie : 1,7 µg/l.
- Pazarnovi, Serbie : 6,9 µg/l.
- Zagorge, Croatie : 15,1µg/l.
- Au Japon - Le Lac Biwa-ko : : 1,3µg/l.
- Le lac Gongen, Ike (Norikwa): 0,2µg/l.
- La rivière Nogoya -City (higashiyama) : 2,2µg/l.

DANS LES EAUX DE PLUIE

teneur en iode varie entre 0,9 et 2 µg/l à Nogoya-city (Japon).

2.2.6 DANS L'ATMOSPHERE (32)(61)

teneur est variable suivant les régions :

- Paris (France) : 0,5 à 1,3 µg/par m³.
- Geneve (Suisse) : 0,1 à 2,5 µg par m³.
- Kyoto (Japon) : 2µg par m³.
- Amsterdam (Pays-Bas) : 2µg par m³.

En zone montagneuse, sa teneur est pratiquement nulle : dans les Alpes (France) il est inexistant .

En zone côtière, la quantité d'iode varie suivant l'évaporation des eaux de mer, en général elle ne dépasse pas 16,7 µg/m³.

2.3 EFFET DE L'IODE SUR L'ORGANISME HUMAIN
(32)(40)(41)(42)(62)(63)

Les propriétés thérapeutiques de l'iode ont eu pour effet de susciter un regain de recherche :

L'iode I 131 sert à l'exploration fonctionnelle de la glande thyroïdienne et l'iode I 125 sert au traitement des tumeurs thyroïdiennes.

L'iode est une substance antiseptique et microbicide (64).

C'est un élément essentiel pour le corps humain et le règne animal.

L'iode est introduit dans l'organisme par les aliments et l'eau de boisson.

La carence pour le corps humain donne naissance à la formation de goitre et, ce qui est plus grave, au crétinisme ou à l'arriération mentale.

Une enquête menée dans la République Populaire du Zaïre par des chercheurs Zaïrois, Français et Belges de 1968 à 1978 sur l'île d'Idgwi, au milieu du lac Kivu, a montré que la majorité des populations de la partie Sud de l'île était atteinte de goitre, de crétinisme et d'arriération mentale (42).

Les chercheurs ont aussi entrepris une autre enquête dans la région d'Dubanguï au Nord Est du Zaïre, il ont constaté que la maladie de goitre atteignait 60 à 70% de la population et que 1 à 2% de Zaïrois originaire de cette région étaient atteints de crétinisme.

Une équipe belge entreprit alors une vaste campagne de traitement qui consiste à injecter de l'iode par petite dose dans l'organisme.

En Algérie, dans une région de zone montagneuse (Petite Kabylie : Bougaa, Akbou etc...), une partie de la population est atteinte de goitre.

Normalement l'absorption de 100 microgramme d'iode par jour suffit à assurer la fonction thyroïdienne.

Un emploi non contrôlé ou l'absorption accidentelle de l'iode provoque une sensation de brûlure; à forte dose, il devient toxique et donne lieu à des vomissements, de la diarrhée et des stigmates appelés iodisme.

Pour éviter les troubles provoqués soit par une carence d'iode et par une teneur excessive, il importe de bien quantifier cet élément.

En conclusion, nous nous proposons de rechercher une méthode de dosage précise pour analyser cet élément en milieu aqueux.

I.3.3 DOSAGE DE L'IODE EN MILIEU AQUEUX.

nombreuses méthodes autre que la chromatographie ionique existent pour le dosage de l'iode, nous pouvons citer:

- La méthode volumétrique (65).
- La méthode par coprécipitation (52)(54)(61).
- La méthode polarographique (36)(66)(67).
- La méthode catalytique (35)(51)(68)(69)(71)(72)(73)(74).

II.3.1. LA METHODE VOLUMETRIQUE

est une technique utilisée par Rodier .

l'eau (3 à 5 litres) à analyser est concentrée à 200 cm³, puis après dissolution dans le sulfure de carbone, l'iode est dosé par le thiosulfate de sodium 0,1N.

Cette méthode est classique, elle a été utilisée à partir d'échantillon de l'oued Mazafran et d'eau de mer.

Aucun résultat représentatif ou reproductible n'a été obtenu.

III.3.2. LA METHODE PAR COPRECIPITATION.

SUGAWARA et TERRADA, puis Mattew et Rileys utilisèrent cette méthode à partir des échantillons de l'océan pacifique.

TSUNOGAI améliora cette technique en remplaçant le nitrate d'argent par du citrate d'argent.

L'iode est déterminé à partir d'un grand volume d'échantillon (500 à 1000 cm³) en effectuant des précipitations avec la solution de nitrate d'argent .

Après précipitation, agitation et décantation des sels d'argent, la solution est filtrée. Le précipité contient les halogénures d'argent. L'iodure d'argent est séparé des halogénures par attaque au brome.

La solution obtenue contient l'iodure qui est mesuré par absorptionométrie U.V.

Cette technique est longue, complexe et exige une quantité importante d'échantillons.

III.3.3. LA METHODE POLAROGRAPHIQUE

Cette méthode a été utilisée pour la première fois par POTTER et WHITE.

Elle fut reprise par BARKLEY et THOMPSON puis améliorée par TRUESDALE et SPENCER.

HERRING et LISS mirent au point un système à trois électrodes.

L'application d'un système d'électrodes sensibles permet de calculer la force électromotrice qui correspond à l'indicateur pour le titrage.

Cette méthodes détermine l'iode sous forme d'iodure (I-) et d'iodate (IO3-) avec des concentrations inférieures à 50 microgrammes par litre.

Pendant, l'existence d'une interférence due à l'agitation thermique diminue la sensibilité de l'analyse.

III.3.4. LA METHODE CATALYTIQUE.

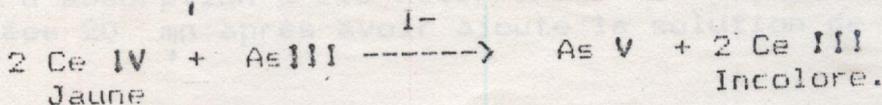
C'est la méthode utilisée dans des solutions test par SANDELL et KOLTHOFF, puis par ROGINA et DUBRAVCIC et par la suite appliquée en milieu biologique par LACHIVER.

BARKLEY et THOMPSON, puis ROSSUM, VILLARZUZ et PASLOWSKA adoptèrent cette méthode" pour la recherche de l'iode en milieu aqueux.

PRINCIPE.

L'iode joue le rôle de catalyseur dans la réaction entre la solution d'arsénite de sodium et la solution de sulfate de cérium ammoniacal.

Il y a réduction des sels cériques jaune en sels cériques incolores:



En absence d'iode la réaction évolue très lentement. De l'iode à l'état de trace augmente la vitesse de la réaction, la vitesse étant proportionnelle à la teneur en iode dans l'échantillon.

Cette méthode est spécifique à la détermination de l'iode en milieu aqueux.

Ille est sensible aux faibles concentrations, rapide; Un nombre élevé d'échantillons peut être traité.

C'est la méthode qui a été retenue pour la recherche et la détermination de l'iode dans les eaux de surface algériennes.

III.3.4.1. PARTIE EXPERIMENTALE

APPAREILLAGE.

L'appareillage utilisé est un spectrophotomètre BECKMAN Acta IV avec un dispositif de thermostatisation (30°) comprenant des cuves de un centimètre d'épaisseur.

REACTIFS UTILISES.

- Solution d'arsénite de sodium 0,1 N.
- Solution de chlorure de sodium 10%.
- Solution de sulfate de cerium ammoniacal.
- 0,04 N dans l'acide sulfurique 3,6 N.
- Solution étalon d'iode à 0,1 mg/l.

Cette solution est obtenue après des dilutions successives de la solution d'iode à 10g/l et est maintenue dans un flacon sombre à l'abri de la lumière. Elle est renouvelée toutes les trois semaines.

CONDITIONS OPERATOIRES

Des solutions d'étalonnage sont préparées à partir de la solution étalon d'iode à 0,1 mg/l .

Elles sont introduites successivement dans la cuve du spectrophotomètre, cuve contenant préalablement la solution d'arsénite de sodium.

Le maximum d'absorption a été déterminé à 420 nm, les mesures ont été réalisées 20 mn après avoir ajouté la solution de sulfate de cérium .

Nous observons une décoloration totale de la solution.

Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau 16.

Tableau 16 : Résultats des mesures réalisées sur les solutions étalons.

Iodure [I ⁻] en microgramme dans la prise d'essai	Densité optique
0	1,077
0,05	0,861
0,1	0,669
0,2	0,270
0,3	0,163
0,4	0,089

Ce tableau permet de tracer la courbe d'étalonnage figure 26 .

REMARQUES.

- Parmi les températures de travail testées : 20°C, 25°C et 30°C, la température de 30°Celsius a été choisie car elle permet une meilleure sensibilité, convenable pour les faibles concentrations à mesurer .

- Les ions chlorures qui se trouvent en concentration élevée (environ 60 mg/l) et qui risquent donc d'interférer dans la détermination de l'iode, sont ajoutés à une solution d'iode de concentration connue :

Le tableau 17 indique les résultats de la concentration en iode ajoutée puis déterminée par la méthode catalytique.

Fig. 26 : Courbe d'étalonnage relative aux eaux naturelles (la méthode catalytique).

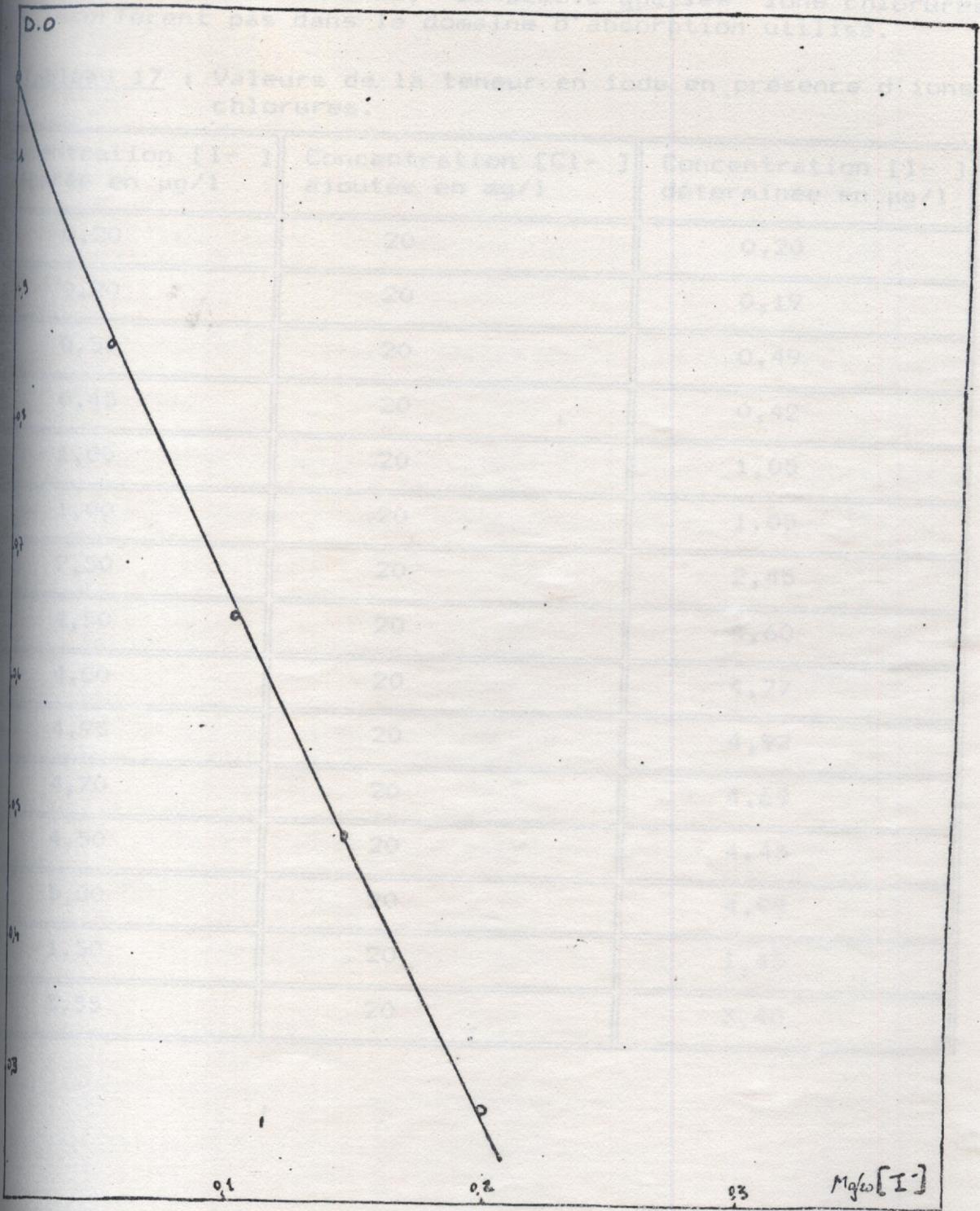


Figure 26 : Courbe d'étalonnage relative aux eaux naturelles (la méthode catalytique).

après les résultats obtenus, il semble que les ions chlorures n'interfèrent pas dans le domaine d'absorption utilisé.

Tableau 17 : Valeurs de la teneur en iode en présence d'ions chlorures.

Concentration [I ⁻] préparée en µg/l	Concentration [Cl ⁻] ajoutée en mg/l	Concentration [I ⁻] déterminée en µg/l
0,20	20	0,20
0,20	20	0,19
0,50	20	0,49
0,45	20	0,42
1,00	20	1,05
1,00	20	1,05
2,50	20	2,45
4,50	20	4,60
4,80	20	4,77
4,95	20	4,92
4,70	20	4,69
4,50	20	4,45
5,00	20	4,99
1,50	20	1,45
3,55	20	3,40

II.4 ANALYSE DE L'IODE DANS LES EAUX ALGERIENNES DE PROVENANCE DIVERSE.

La méthode catalytique a été appliquée aux eaux :

- de certains oueds algériens.
- d'une nappe souterraine.
- et à de l'eau de mer.

Les échantillons sont filtrés sur papier à bande bleue, et conservés dans des flacons en verre à la température de l'°Celsius.

Lors des expériences, l'échantillon est placé dans la cuve du spectrophotomètre exactement dans les mêmes conditions opératoires que précédemment.

Le spectrophotomètre indique la valeur de l'absorption correspondante et en se reportant à la courbe d'étalonnage (figure 26), nous obtenons la teneur en iode correspondante de l'échantillon.

II.4.1 ANALYSE DES OUEDS.

II.4.1.1 OUED MAZAFRAN (Carte 1)

Les prélèvements ont été effectués en 4 points de l'oued distants environ de 200 à 400 mètres les uns des autres (4 km de la mer) le pH relevé est égal à 7,8.

appelant - n le nombre d'échantillons

- x la valeur moyenne exprimée en microgramme par litre

- σ l'écart type

- μ l'intervalle de confiance de la moyenne échantillonnée à 95%, les résultats obtenus sont exprimés dans le tableau

Tableau 18 : Résultats quantitatifs de l'iode dans l'oued Mazafran.

Point	n	x	σ	μ
I	30	4,388	0,0928	$4,35 \leq \mu \leq 4,42$
II	30	4,29	0,035	$4,28 \leq \mu \leq 4,30$
III	30	4,47	0,192	$4,41 \leq \mu \leq 4,54$
IV	30	4,98	0,107	$4,94 \leq \mu \leq 5,02$

REMARQUE.

Le dosage effectué sur des échantillons de l'oued Mazafran (points III et IV) échantillons prélevés dans des flacons en verre, filtrés puis conservés dans des récipients en polyéthylène pendant trois mois après leurs prélèvements les résultats suivants (tableau 19):

Tableau 19 : Valeurs de la teneur en iode des échantillons conservés dans des flacons en polyéthylène.

Point	n	\bar{x}	σ_x	μ
III	10	3,74	0,102	$3,88 \leq \mu \leq 4$
IV	10	4,19	0,097	$4,13 \leq \mu \leq 4,25$

Les valeurs obtenues sont inférieures aux valeurs de l'iodure des échantillons conservés dans les flacons en verre. Il semblerait qu'il y ait eu adsorption sur les parois des flacons en polyéthylène.

Les dosages effectués un mois après leur prélèvement sur des échantillons conservés dans des récipients en verre à une température de 4°C ont donné des résultats identiques à ceux effectués rapidement après leur prélèvement.

Par ailleurs les dosages effectués six mois après leur prélèvement les échantillons ont donné des résultats légèrement inférieurs à ceux effectués aussitôt après leur prélèvement.

III.4.1.2 OUED BOUSSELHAM (Carte 2)

Les prélèvements ont eu lieu en deux endroits: Guergour (commune de Bougaa) et au niveau du Pont Saint Rame (entrée de la ville de Sétif).

Les résultats sont illustrés dans le Tableau 20.

Tableau 20 : Résultats quantitatifs de l'iode contenu dans l'oued Bouselham.

Point	n	\bar{x}	σ_x	μ
I : Guergour	29	1,209	0,060	$1,19 \leq \mu \leq 1,23$
II : Pont St Rame	26	2,632	0,088	$2,60 \leq \mu \leq 2,67$

III.4.1.3 OUEDS SOUMMAM, DJEBIRA, DJENAN DIRAH ET EL MAHIR (Cartes 3,4,5).

l'analyse a été effectuée sur un seul endroit, de même que pour les oueds Djebira, Djenan dirah et El Mahir.

le tableau 21 regroupe les résultats obtenus :

Tableau 21 : Valeurs de la concentration en Iode dans les oueds : Soummam, Djebira, Djenane Dirah et El Mahir.

Oueds	n	\bar{x}	σ_x	μ
Soummam (Béjaia)	26	4,25	0,104	$4,21 \leq \mu \leq 4,29$
Djebira (Béjaia)	28	4,15	0,101	$4,12 \leq \mu \leq 4,19$
Djenane Dirah (S/El/Ghozlane)	20	2,27 3	0,093	$2,23 \leq \mu \leq 2,31$
El Mahir (M'zita B.B.A.)	20	0,659	0,1924	$0,57 \leq \mu \leq 0,74$

III.4.2 ANALYSE D'UNE EAU SOUTERRAINE. (Ain Fouara),

C'est une eau qui provient d'une nappe souterraine, se trouvant au centre de la ville de Sétif, elle sert à la consommation quotidienne des habitants de cette ville.

les valeurs obtenues du dosage sont les suivantes:

n	\bar{x}	σ_x	μ
10	1,225	0,064	$1,18 \leq \mu \leq 1,26$

11.4.3 ANALYSE DE L'EAU DE MER (76) (77)

Il est intéressant de connaître la teneur en iode de l'eau de mer. Pour déterminer cette valeur il faut connaître la composition de l'eau de mer.

La salinité de l'eau de mer varie entre 36 et 39g/l et le long des côtes algériennes, la littérature donne le chiffre de 38g/l.

La côte algéroise a pour salinité la valeur de 37,304g/l.

Le tableau 22 rassemble la teneur en ions exprimée en gramme par litre de l'eau de mer de la région d'Alger et celle d'une eau de mer moyenne.

Tableau 22 : Teneur en ions en grammes par litre dans l'eau de mer.

IONS/ g/l	Na+	Mg ⁺⁺	Ca ⁺⁺	K+	Cl ⁻	SO ₄ ⁻⁻	HCO ₃ ⁻
Eau de Mer Région d'Alger	10,556	1,272	0,400	0,380	18,980	2,649	0,14
Eau de Mer Teneur Moyenne	11,500	1,084	0,264	0,700	20,750	2,860	0,143

D'après ce qui a été vu au début du chapitre, la teneur en iode dans l'eau de mer varie entre 20 et 60 microgramme par litre.

Pour déterminer celle-ci, il faudra préparer de l'eau de mer reconstituée avec des quantités d'ions proches de celles de l'eau de mer de la région d'Alger (76).

Le protocole de dosage est identique à celui des eaux naturelles précédemment étudiées.

tableau 23 rassemble les valeurs des différents ions exprimés en gramme par litre susceptibles d'être rencontrés dans l'eau de mer.

Tableau 23 : Teneur en ions en gramme par litre dans l'eau de mer reconstituée.

Cl-	SO4--	HCO3-	Br-	Na+	Mg++	K+	Ca++
19	2,6	0,14	0,06	10,6	1,3	0,4	0,4

La courbe d'étalonnage (figure 27) est obtenue avec une solution d'iode (I-) à un microgramme par litre et avec les mêmes réactifs, à la même concentration que ceux utilisés pour les eaux réelles.

Dans ce cas les lectures au spectrophotomètre sont effectuées à la longueur d'onde de 420 nm, 10 mn après avoir ajouté le réactif. Les valeurs sont représentées dans le tableau 24.

Tableau 24 : Concentration des solutions étalon pour le dosage de l'iode dans l'eau de mer.

TUBES	Solution étalon d'iode à 1mg/l en ml	Correspondance en µg d'iode dans la prise d'essai	Absorption
I	0	0	0,840
II	1	1	0,455
III	2	2	0,205
IV	3	3	0,049
V	4	4	0,01
VI	5	5	0,005
VII	6	6	0

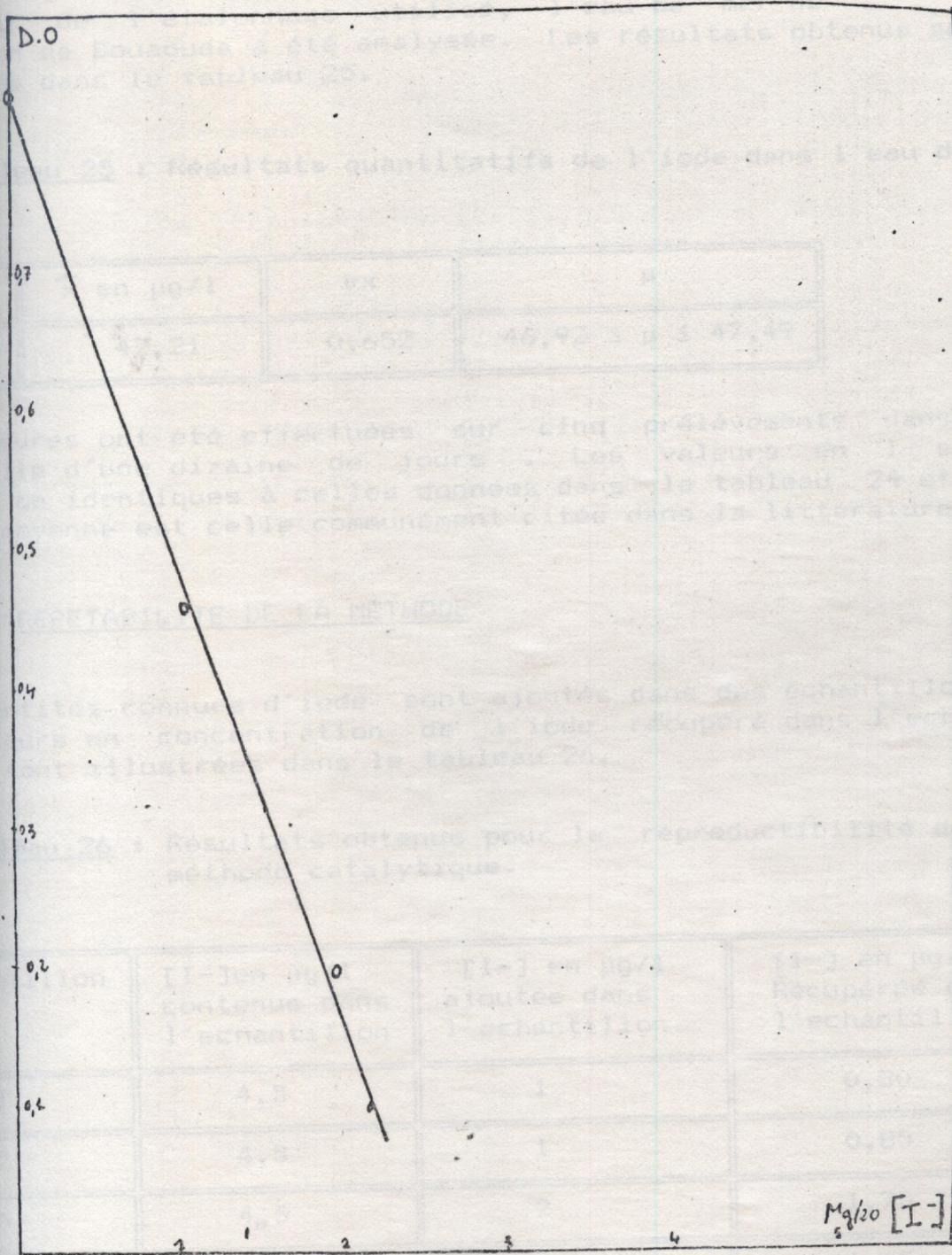


Figure 27 : Courbe d'étalonnage relative à l'eau de mer (méthode catalytique).

partir de l'étalonnage utilisé, l'eau de mer de la région de Douaouda a été analysée. Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau 25.

Tableau 25 : Résultats quantitatifs de l'iode dans l'eau de mer.

n	\bar{x} en $\mu\text{g/l}$	σ_x	μ
20	47,21	0,652	$46,92 \leq \mu \leq 47,49$

Les mesures ont été effectuées sur cinq prélèvements dans un intervalle d'une dizaine de jours. Les valeurs en I⁻ sont proches ou identiques à celles données dans le tableau 24 et la valeur moyenne est celle communément citée dans la littérature.

4.4. REPETABILITE DE LA METHODE

Des quantités connues d'iode sont ajoutées dans des échantillons. Les valeurs en concentration de l'iode récupéré dans l'échantillon sont illustrées dans le tableau 26.

Tableau 26 : Résultats obtenus pour la reproductibilité de la méthode catalytique.

Echantillon	[I ⁻] en $\mu\text{g/l}$ contenue dans l'échantillon	[I ⁻] en $\mu\text{g/l}$ ajoutée dans l'échantillon	[I ⁻] en $\mu\text{g/l}$ Récupérée dans l'échantillon
1	4,5	1	0,80
2	4,5	1	0,85
3	4,5	2	1,75
4	4,25	2	1,65
5	5,05	1,5	1,35
6	5,05	1,5	1,50
7	5,00	2	1,95
8	5,05	2	1,90

DISCUSSION DES RESULTATS.

L'analyse a été réalisée sur 20, 30 échantillons et même plus pour chaque prélèvement; L'erreur faite pour chaque série d'échantillons est faible.

Il s'avère que la méthode catalytique est une méthode reproductible et sensible, vu la teneur recherchée en iode.

Lorsque les points de prélèvements sont proches de la mer, la quantité d'iode est plus élevée (Mazafran, Soummam, Djebira) et se situe aux environs de $4,35 \mu\text{g/l}$.

Cette valeur augmente lorsque nous nous rapprochons de la mer.

Les points où la teneur en iode est faible (Guergour, Saint rame, El Mahir) se trouvent en zone montagneuse et en zone de hauts plateaux.

CONCLUSION.

Parmi les techniques qui existent pour le dosage de l'iode, nous avons choisi la méthode catalytique en raison de sa fiabilité, sa rapidité et sa sensibilité.

La reproductibilité de la méthode a été vérifiée et s'est révélée satisfaisante.

L'ion chlorure Cl^- étant un constituant important des eaux de surface, sa présence risque de gêner le dosage de l'ion iodure.

Les résultats obtenus de l'effet de masquage du chlorure Cl^- sur l'iodure I^- montrent que l'interférence du chlore est négligeable.

La quantité d'iode ainsi déterminée se révèle très faible dans les eaux de surface algériennes analysées; Elle varie entre 0,66 et 4,98 $\mu g/l$.

Nous retrouvons ces mêmes valeurs dans certaines rivières et lacs dans le monde (Japon, Yougoslavie (32)(60)(61)].

Plus nous nous rapprochons de la mer, la quantité d'iode augmente comme par exemple dans l'oued Soummam et le Djebira.

Cette quantité diminue en zone montagneuse et dans les hauts plateaux : Sétif et la petite Kabylie (Bougaa, Guergour).

Ce phénomène explique la présence de la maladie du goitre dans ces régions.

Les écarts notables sont obtenus lors de l'analyse de l'oued Zafran entre les 4 points de prélèvement : ces écarts peuvent être expliqués par la proximité de la mer.

CONCLUSIONS GENERALES .

La chromatographie ionique possède plusieurs caractéristiques qui font d'elle une méthode de choix pour divers types de dosages.

Les nombreuses performances se résument ci-après :

- analyse multi ionique pour chaque échantillon
- méthode spécifique des espèces ioniques
- limites de détection : quelques p.p.m en moins de 30 minutes.
- résolution entre ions interférants qui peuvent restreindre la précision des méthodes analytiques classiques.
- analyse directe de composés demandant habituellement une préparation fastidieuse pour faciliter leur séparation et leur détection .

Les applications à l'environnement pour ce genre d'analyses comprennent notamment la détermination de la composition ionique de l'eau car le niveau de concentration de ce milieu est généralement très bas.

Le développement des colonnes échangeuses d'ions et les modes de détection rendent cette technique plus spécifique à une catégorie d'eau.

Bien que le détecteur électrochimique semble mieux adapté pour certains ions, les détections conductimétriques et U.V. restent les méthodes les plus utilisées car elles sont d'un emploi plus commodes.

En combinant ces différents aspects avec une phase éluante convenable, l'analyse chimique de l'eau utilisant la chromatographie ionique a été étudiée avec différentes eaux de surface et a conduit à la détermination d'un nombre de constituants anioniques et cationiques

Les eaux de distribution choisies proviennent de diverses origines du territoire algérien :

Eau de mer (TIPAZA)¹, eau de certaines oueds (TIPAZA, Kabylie, Sétif) et nappe souterraine (SETIF).

Les résultats obtenues montrent qu'elles contiennent toutes le même type d'ions .

Ainsi, nous avons pu mettre en évidence la présence des ions : chlorure, nitrate, sulfate, carbonate, sodium, ammonium et potassium, magnésium et calcium (strontium et baryum par I.C.F).

ce qui concerne les anions, la teneur en carbonate est plus importante que les autres ions dans toutes les eaux analysées. Cependant l'eau de mer ne semble pas en contenir.

L'exception de l'eau de mer, la concentration de tous les constituants est inférieure au gramme / l.

La quantité des ions chlorure et sulfate est nettement plus élevée que celle des autres constituants dans l'eau de mer et les oueds se trouvant à proximité de celle-ci.

La quantité de ces mêmes ions est nettement moins élevée dans les oueds de Ain Fouara et de oued Bousselham qui sont localisés dans une zone éloignée de la mer.

Les nitrates sont en quantité plus faible dans toutes les eaux de surface analysées.

La recherche des cations monovalents a révélé la présence de ces éléments : le sodium, l'ammonium et le potassium.

La quantité de sodium est très variable lorsqu'on passe d'une catégorie d'eau à une autre; elle varie entre 34 et 426 mg/l, la plus élevée a été trouvée en Kabylie à l'oued Soummam.

La teneur en potassium est sensiblement plus faible; elle se situe entre 13 et 6 mg/l.

L'ammonium n'est présent que dans l'oued Mazafran dans la région de Tipaza.

Les cations divalents magnésium et calcium sont présents dans les oueds, la quantité de magnésium est à peu près identique dans les oueds Mazafran et Soummam (48,2 et 53,8 mg/l) alors qu'elle est faible dans l'eau de Ain Fouara, elle est de l'ordre de 8,3 mg/l.

La teneur en calcium est variable lorsqu'on passe d'une eau à une autre elle est faible dans l'eau de Ain Fouara elle est de l'ordre de 10 mg/l.

L'eau de Ain Fouara contient la plupart des anions et cations en faible concentration.

Les ions strontium et baryum recherchés par la méthode ICP sont en quantités très faibles dans les eaux étudiées.

Sur un intervalle de 30 mois, la quantité des ions sulfates a sensiblement baissé dans toutes les catégories d'échantillon.

On considère l'ion carbonate, sa teneur a notablement varié dans l'oued Soummam et à Ain Fouara, zones situées dans la région petite kabylie. Elle a augmenté dans l'oued Soummam à proximité de la mer et diminué à Ain Fouara zone de Hauts plateaux.

L'iode n'a pu être détecté dans le système chromatographique utilisé. Une recherche d'une mise au point plus élaborée, particulièrement au niveau du système de détection pourrait permettre d'atteindre à une limite de dosage inférieure à 0,5 milligramme par litre.

Autres techniques ont été recherchées pour la détermination de cet élément. Parmi elles, la méthode catalytique a été retenue pour sa raison de sa bonne reproductibilité, de sa sensibilité, de sa rapidité et de sa simplicité.

Ainsi à l'aide de cette technique, nous avons pu obtenir des résultats très satisfaisants : de l'ordre du microgramme par litre.

Dans la littérature abondante destinée à l'iode, la détermination de celui-ci dans différentes catégories d'eau situées dans le monde révèle de très faibles quantités, souvent inférieures au microgramme par litre.

Les valeurs trouvées dans cette étude sont proches de celles des eaux de la Yougoslavie (60) et du Japon (32)(61).

Elles diminuent au fur et à mesure qu'on s'éloigne de la mer, ce qui semble expliquer la maladie du goitre bien répandue dans ces régions d'Algérie : Zones montagneuses et de hauts plateaux.

Enfin dans ce travail, grâce à la contribution de la chromatographie ionique, certains ions ont pu être dosés à l'état de traces dans les eaux servant à la consommation algérienne et situées dans divers points du territoire.

Les résultats obtenus particulièrement pour Ain Fouara, sont proches de la composition d'une eau minérale, Saida Vichy Evian (FRANCE) (Tableau 34; en annexe).

En raison de sa souplesse d'emploi, de ses performances, la chromatographie ionique est une technique promise à un développement important dans la chimie des eaux.

Nous envisageons dans un travail ultérieur d'élargir l'application de cette technique à d'autres domaines.

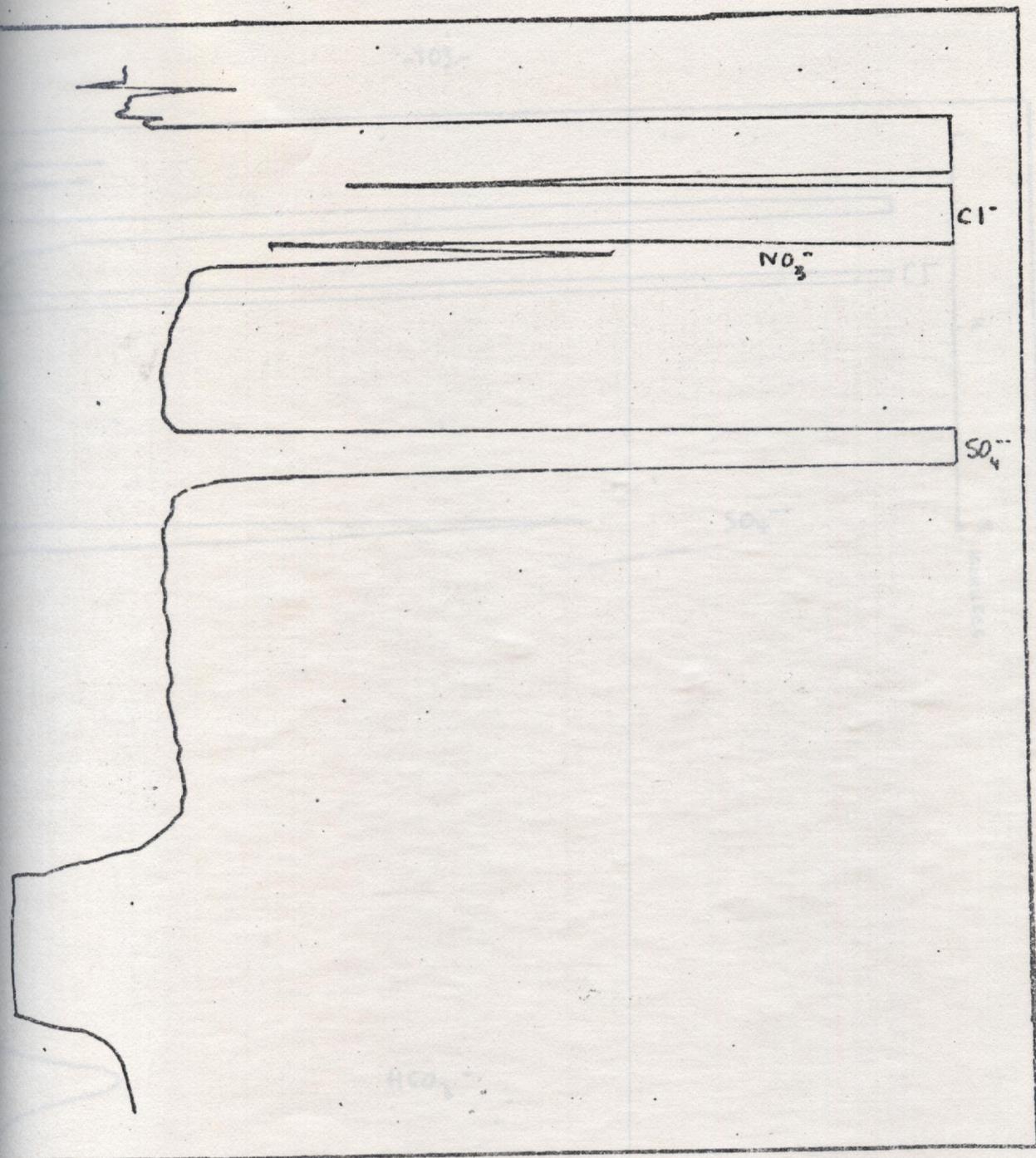


Figure 11 b : Chromatogramme de l'eau de mer. (Diluée 1/25)

Figure 12 : Chromatogramme de l'eau de mer. (Diluée 1/25)

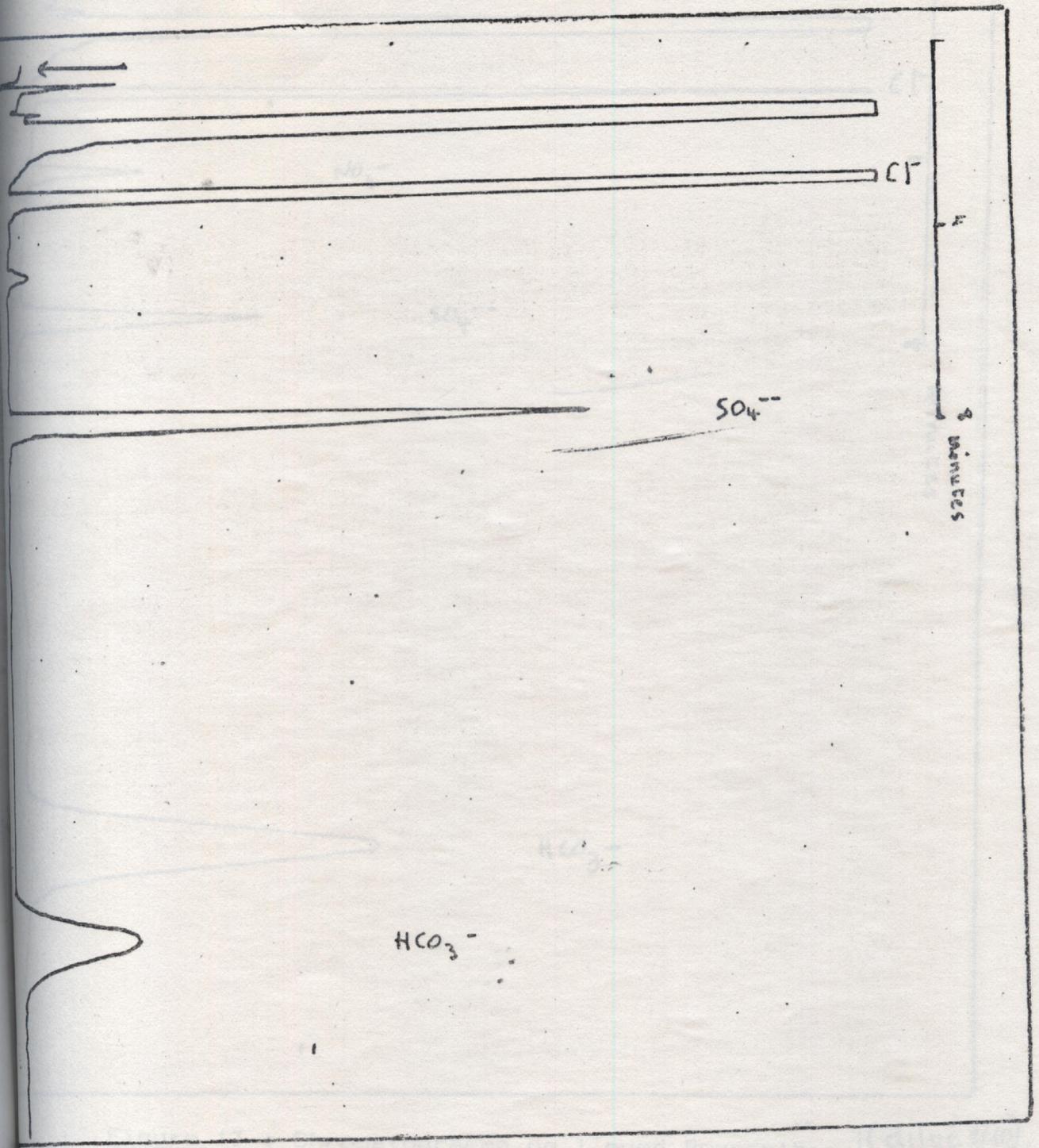


Figure 12 : Chromatogramme de l'oued Mazafran. (dilué 1/25).

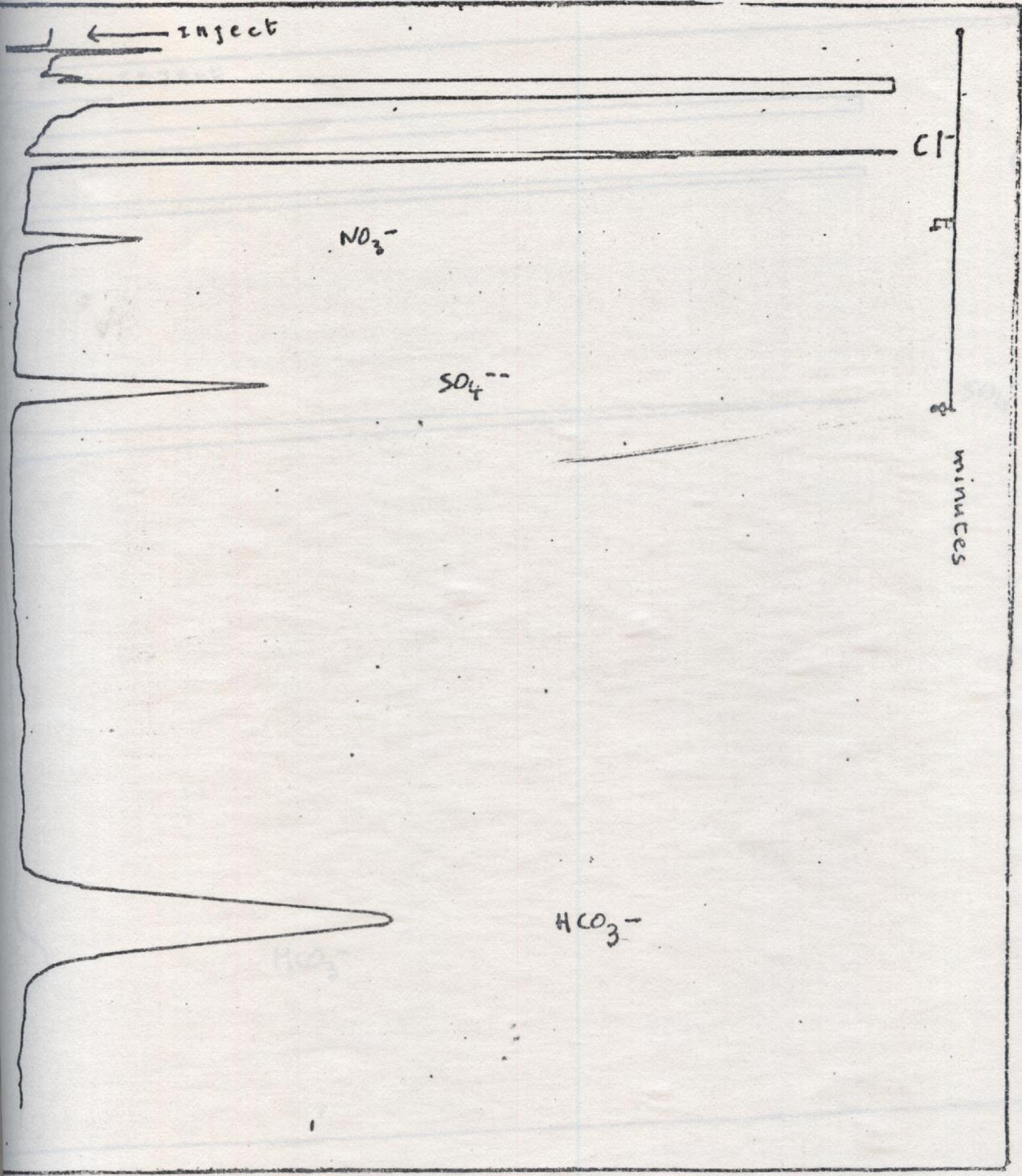


Figure 13 : Chromatogramme de l'oued Bousselham. (dilué 1/10).

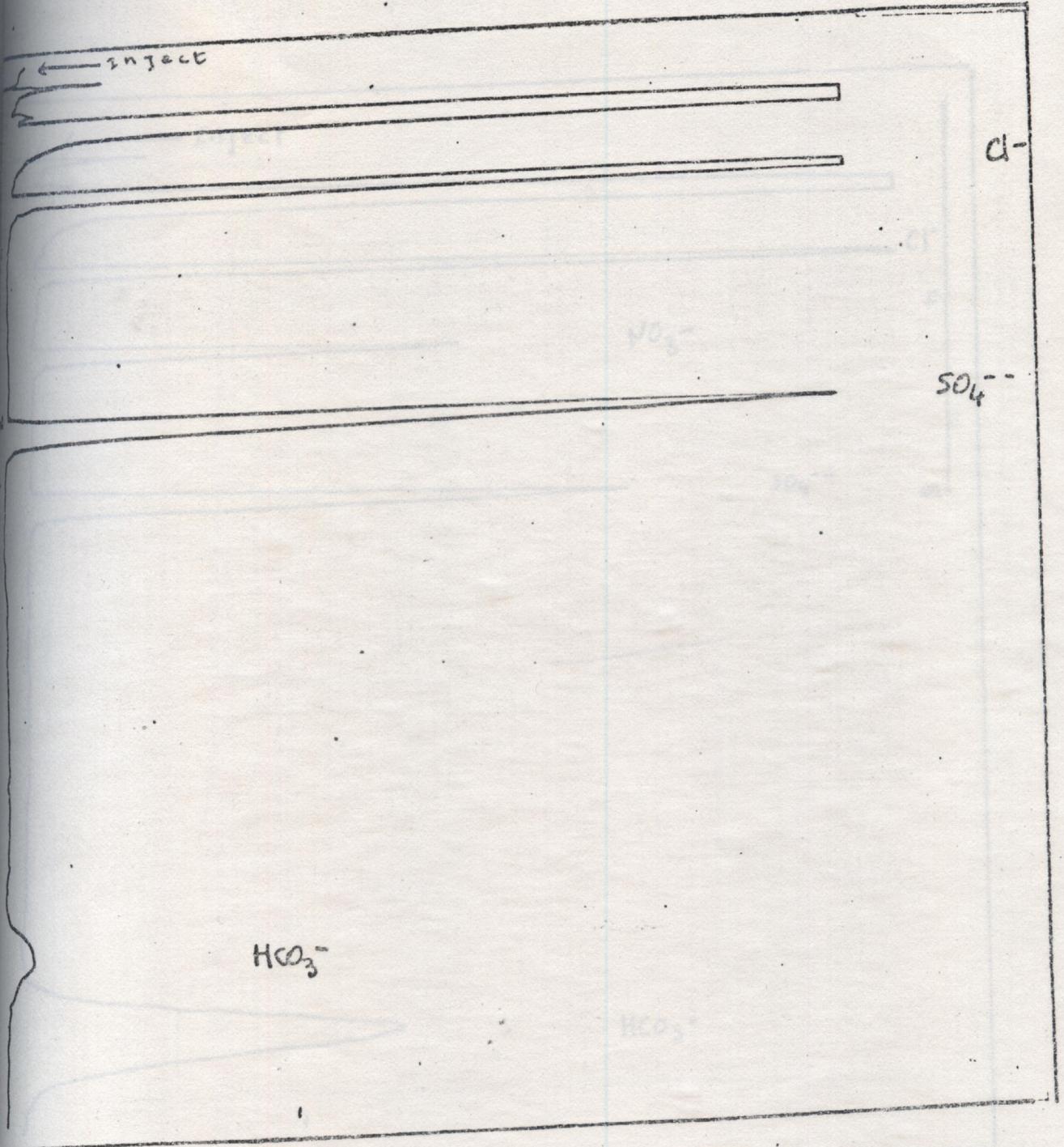


Figure 14 : Chromatogramme de l'oued Soumman. (dilué 1/25).

Figure 15 : Chromatogramme de Ain Fouera (dilué 1/50).

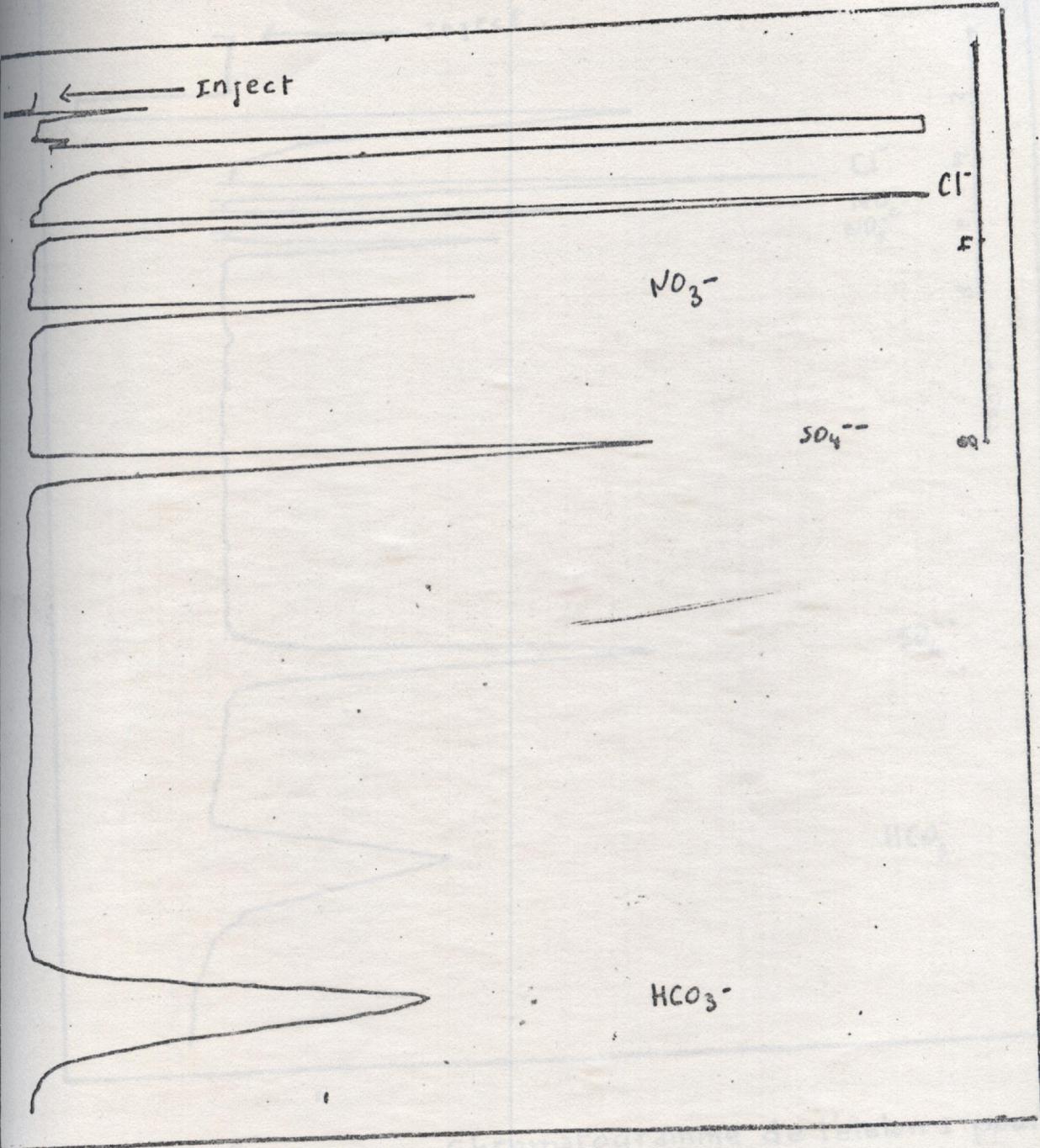


Figure 15 : Chromatogramme de Ain Fouara (diluée 1/10).

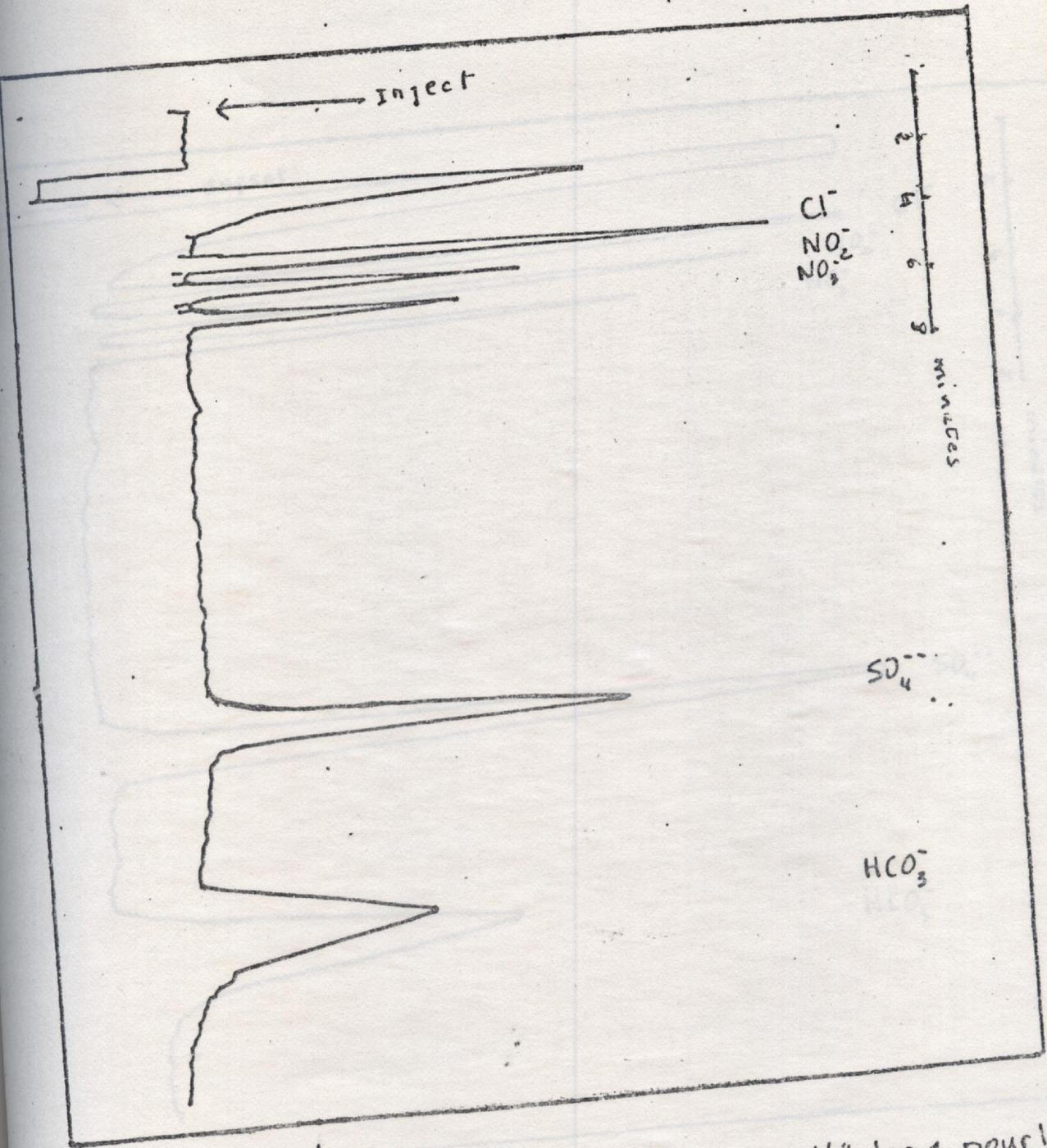


Figure 16. Chromatogramme de l'étalon 1 pour le des anions.

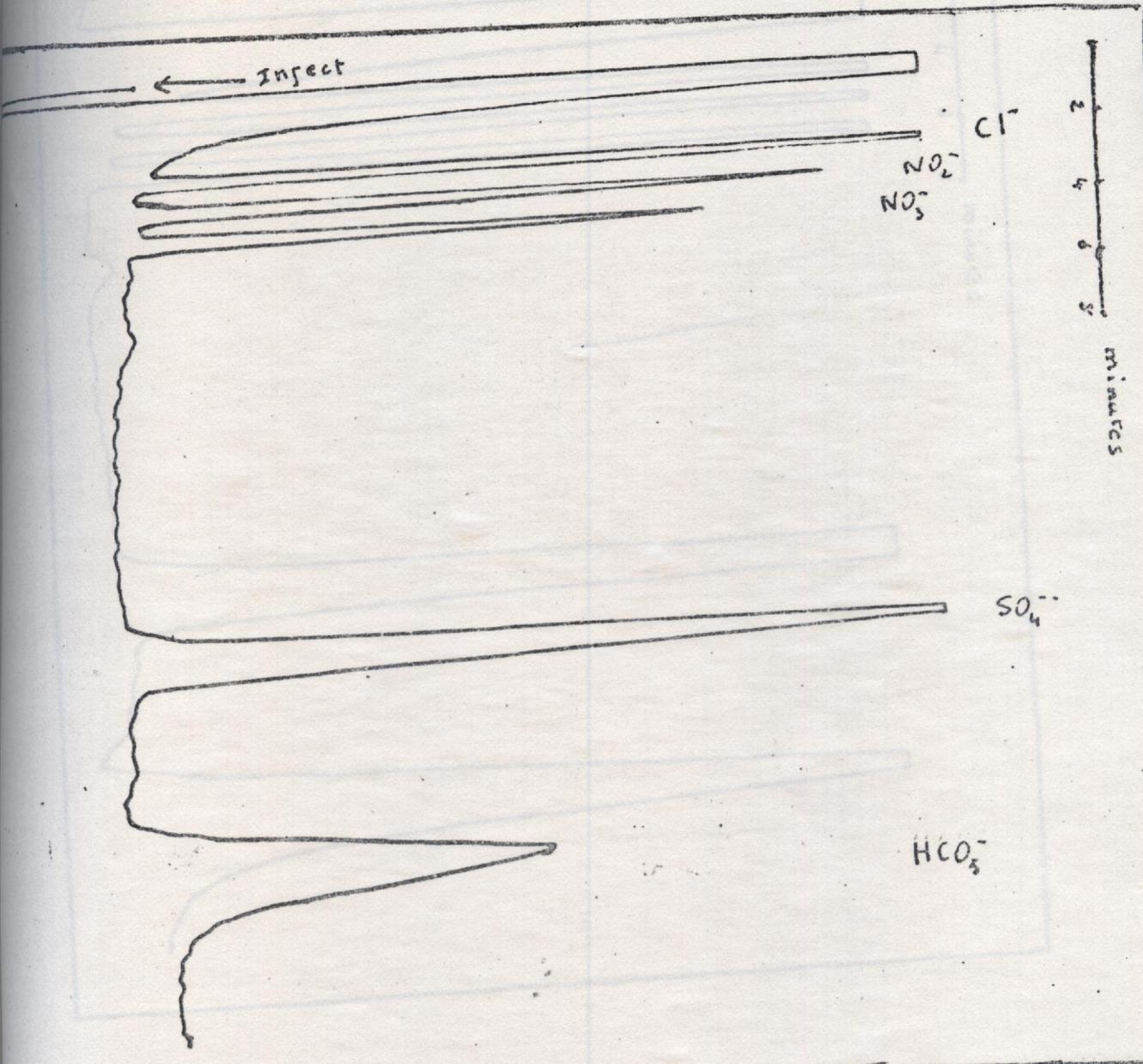


Figure 17. Chromatogramme de l'établn 2 pour le dosage des anions.

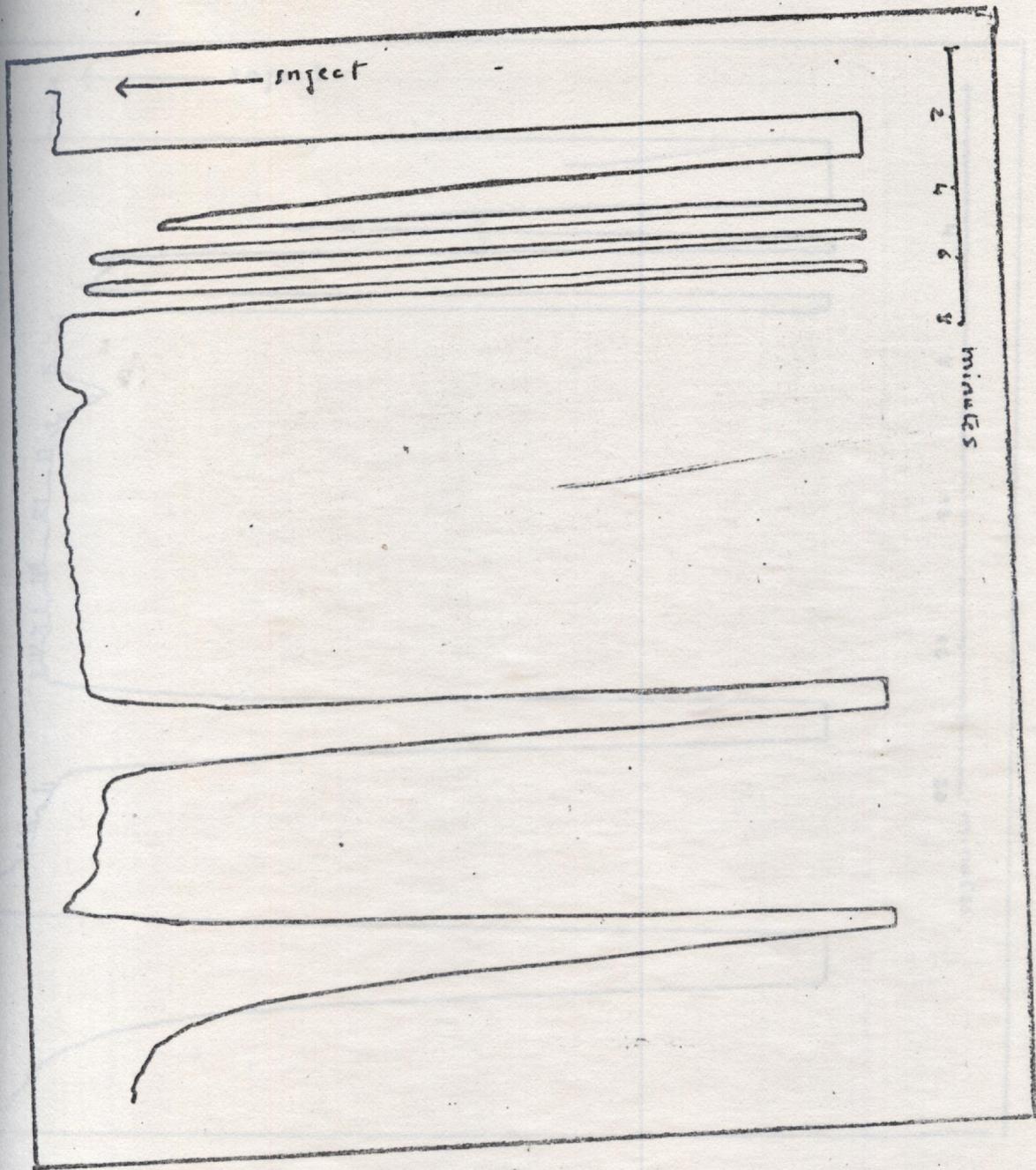


Figure 18. Chromatogramme de l'étalon 3 pour le dosage des anions.

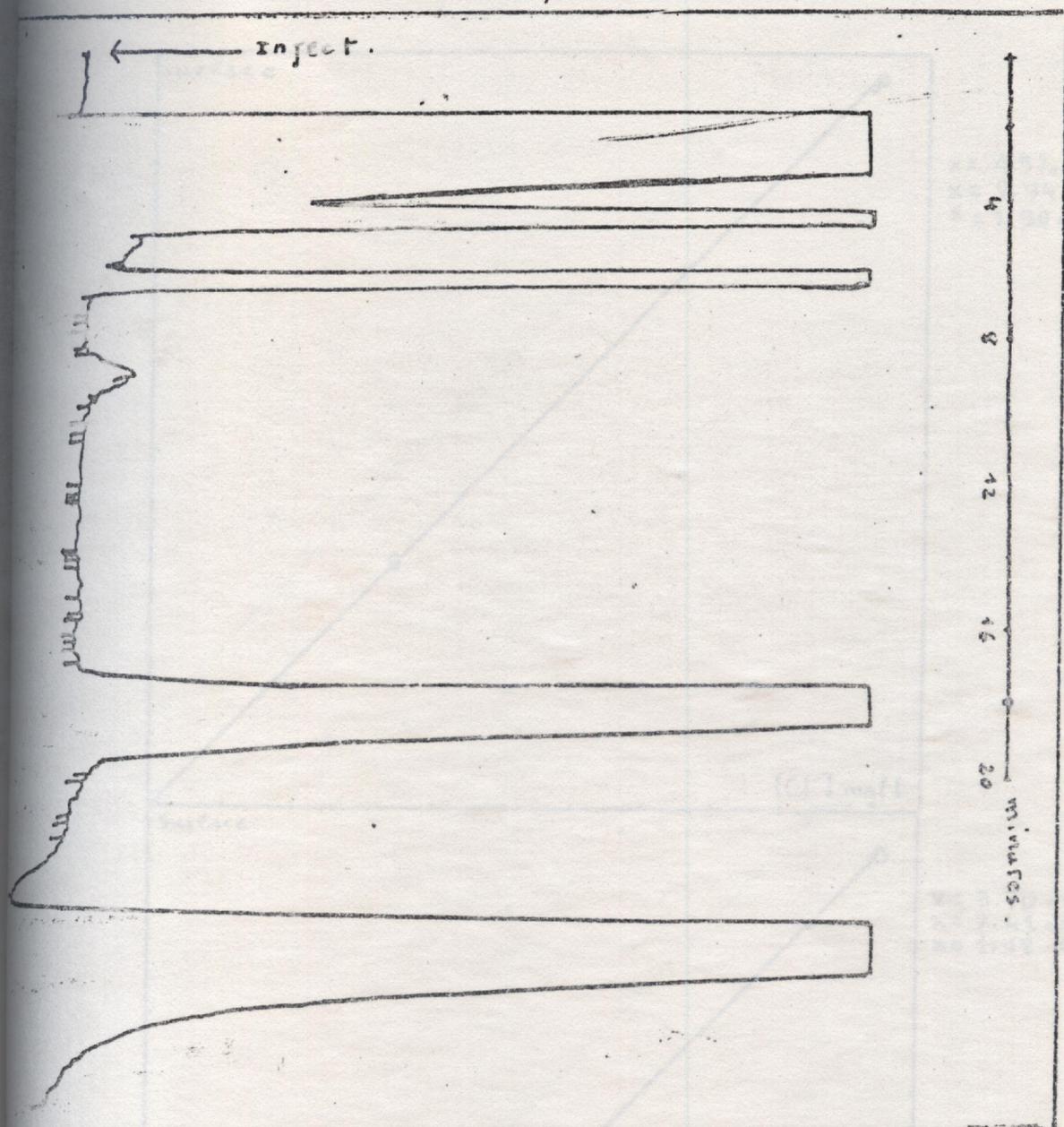
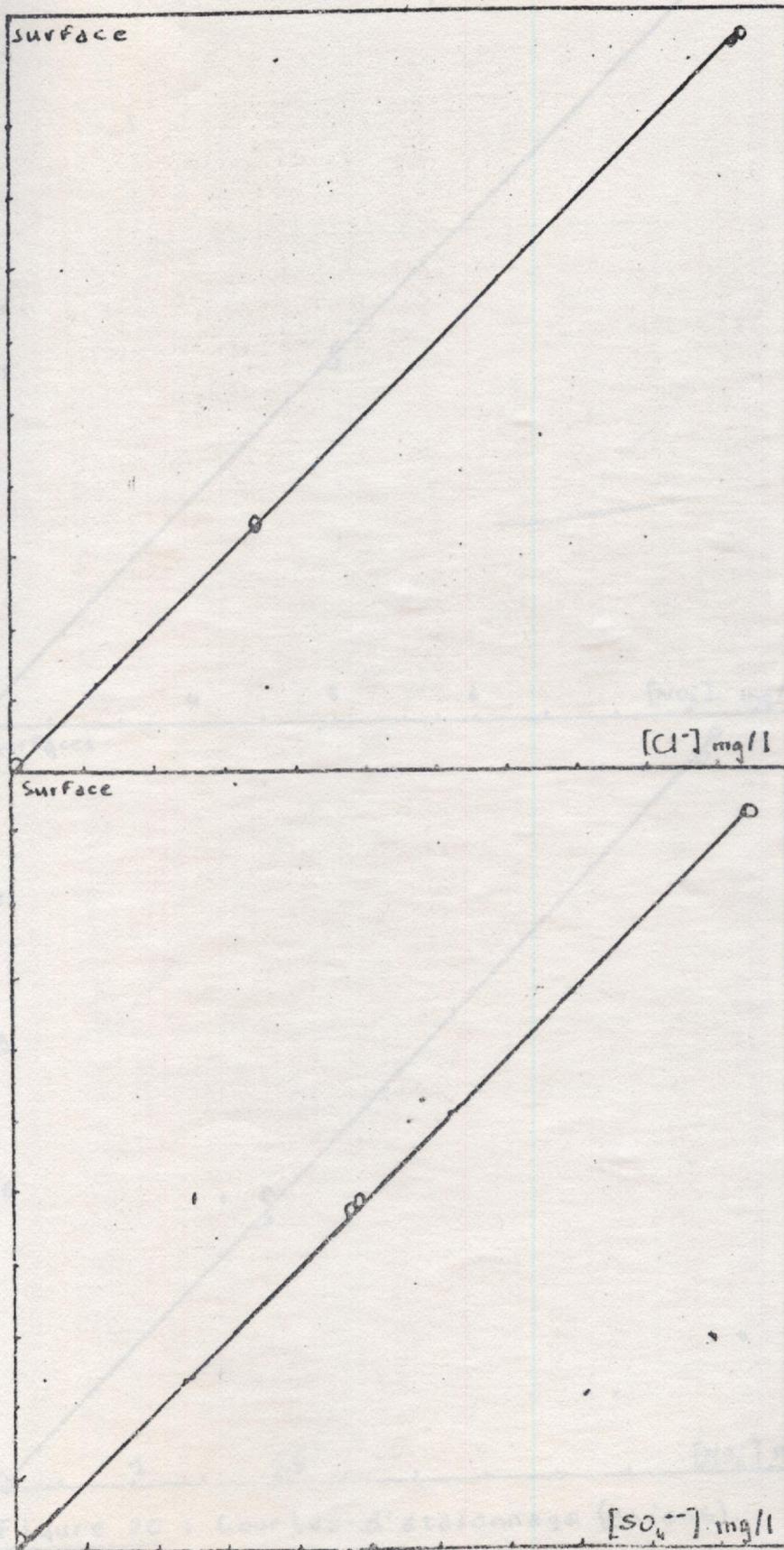


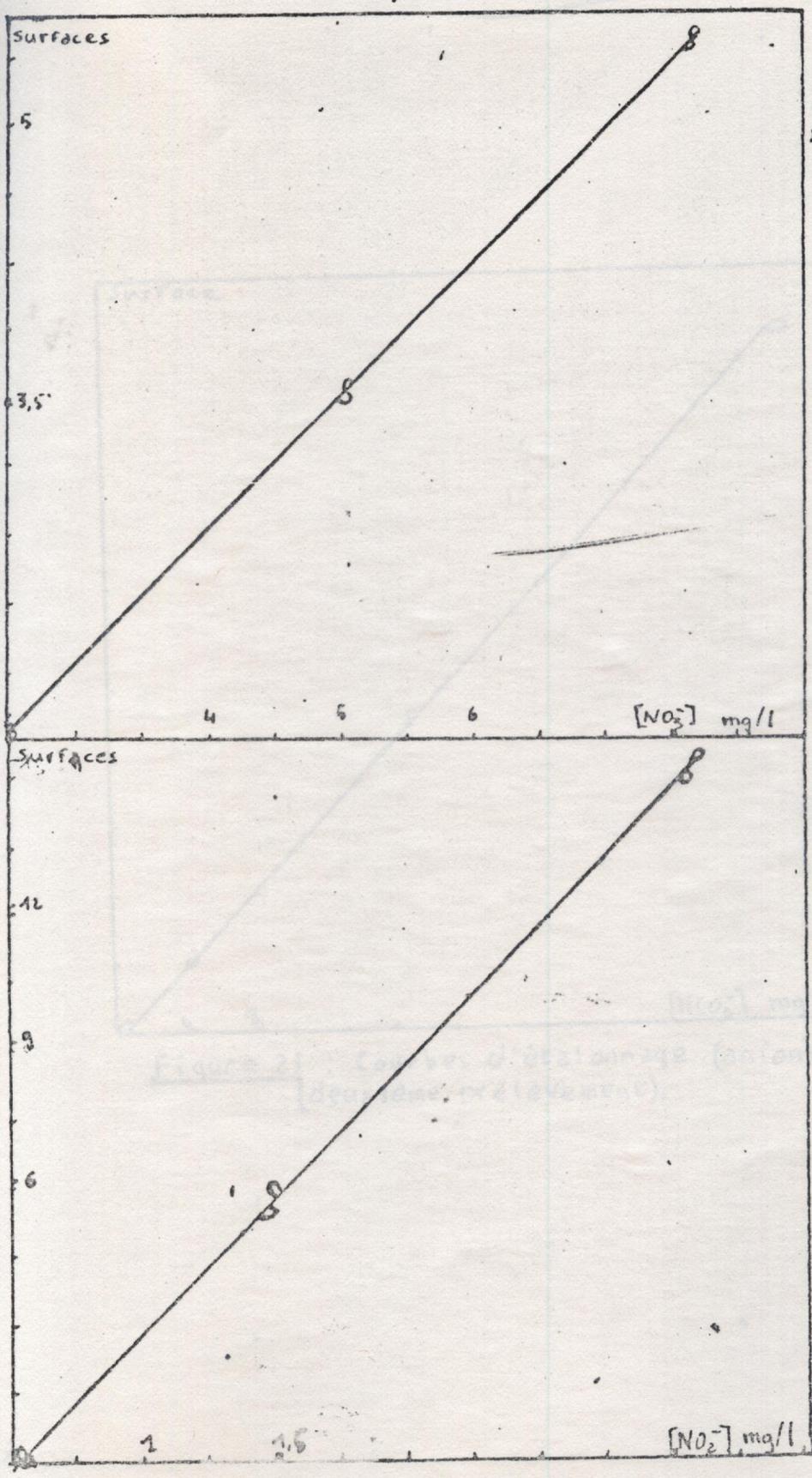
Figure 19. Chromatogramme de l'étalon 4 pour le dosage des anions.



x = 4.97.00 y = 7.63.1
x = 4.94.00 y = 1.49.
x = 1.98.01 y = 3.01.

x = 3.70.00 y = 4.7.1
x = 7.41.00 y = 9.22.1
x = 1.18.01 y = 1.50.1

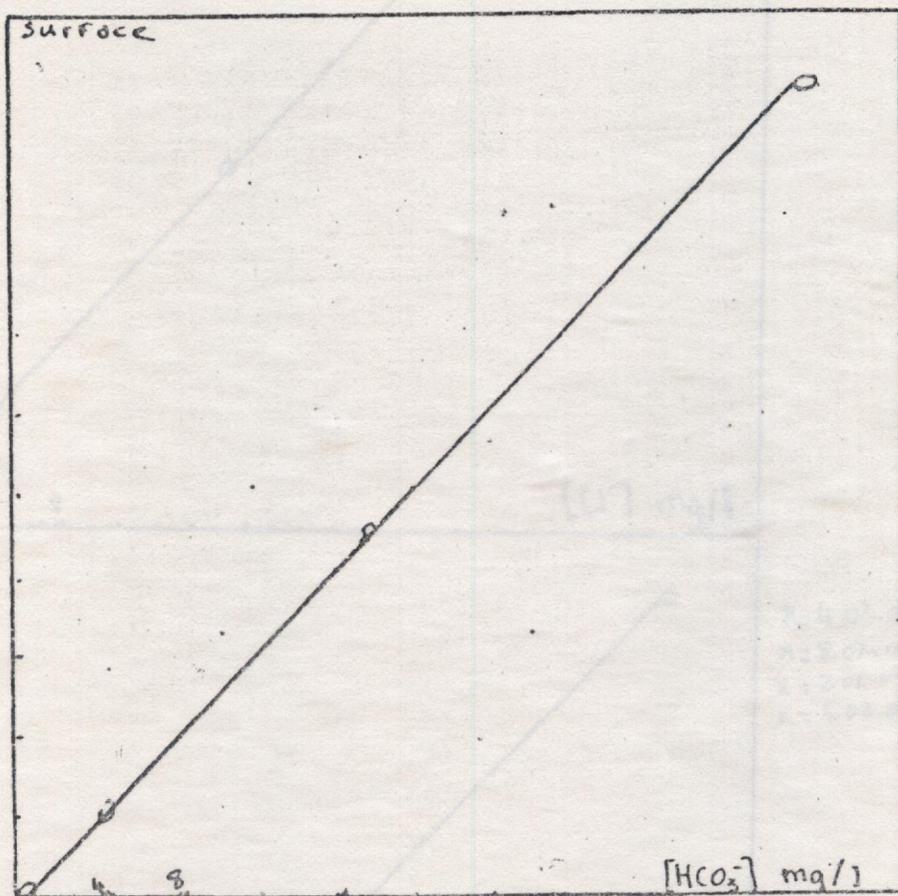
Figure 20 : Courbes d'étalonnage (anions).



x = 1.96.00 y = 1.360
x = 4.40.00 y = 3.570.01
x = 7.85 y = 5.3400

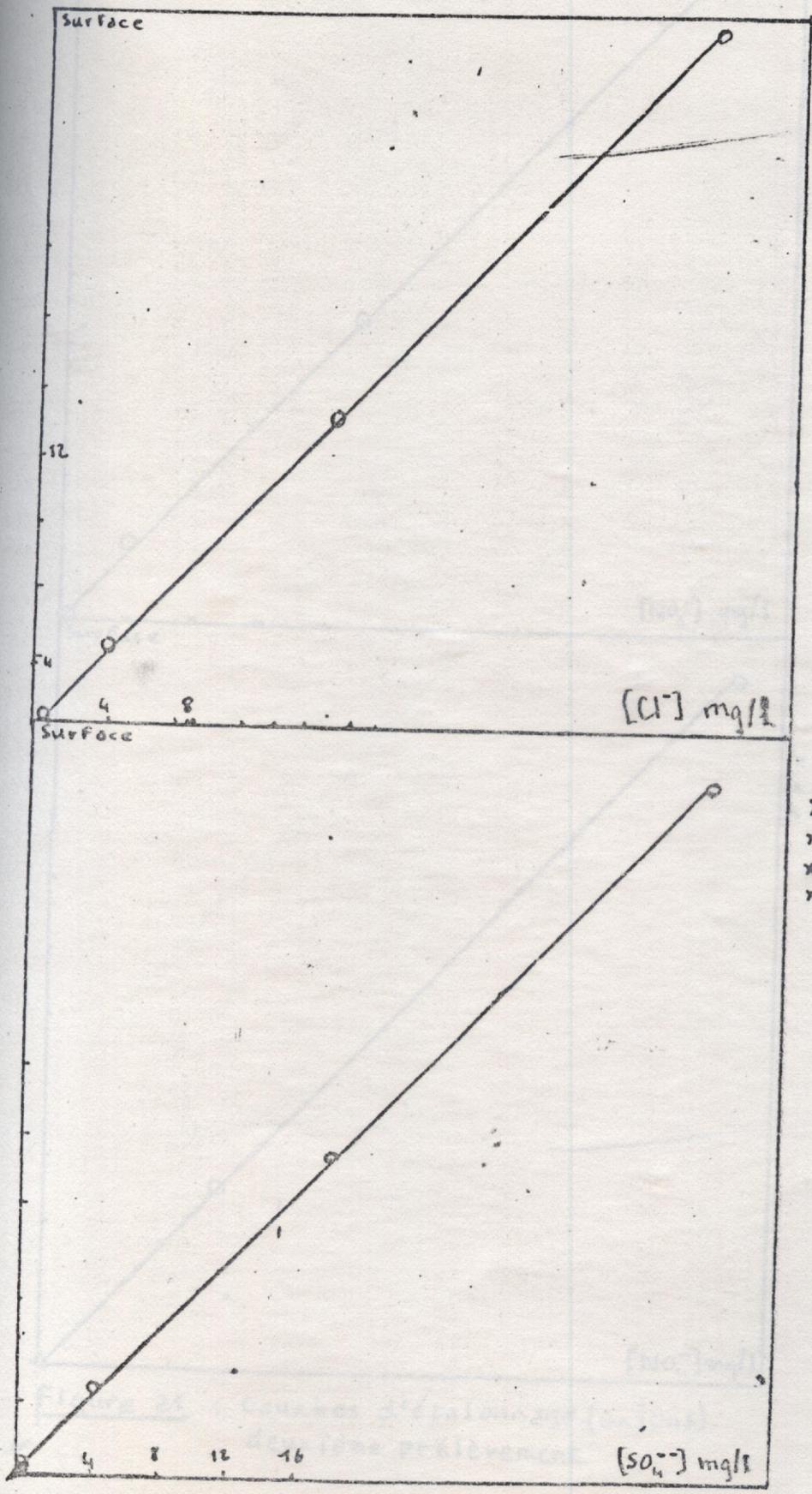
x = 5.02.00 y = 5.92.03
x = 1.40.00 y = 1.42.04
x = 2.81.00 y = 2.84.04

Figure 20 : Courbes d'étalonnage (anions).
(premier prélèvement).



$$\begin{aligned} x &= 2.42 \cdot 0.1 \cdot y = 8.1 \\ x &= 4.85 \cdot 0.1 \cdot y = 13.6 \\ x &= 1.21 \cdot 0.2 \cdot y = 3.0 \\ \lambda &= 2.42 \cdot 0.2 \cdot y = 5.78 \end{aligned}$$

Figure 21 : Courbes d'étalonnage (anion).
(deuxième prélèvement).



$x=3.97.00 \quad y=2.31.05$
 $x=7.95.00 \quad y=4.85.05$
 $x=11.93.01 \quad y=7.25.06$
 $x=15.91.01 \quad y=9.55.06$

$x=4.03.00 \quad y=6.63.05$
 $x=8.07.00 \quad y=1.32.06$
 $x=20.1.01 \quad y=3.13.06$
 $x=4.03.01 \quad y=6.16.06$

Figure 21 : Courbes d'étalonnage (deuxième prélèvement) pour le dosage des anions.

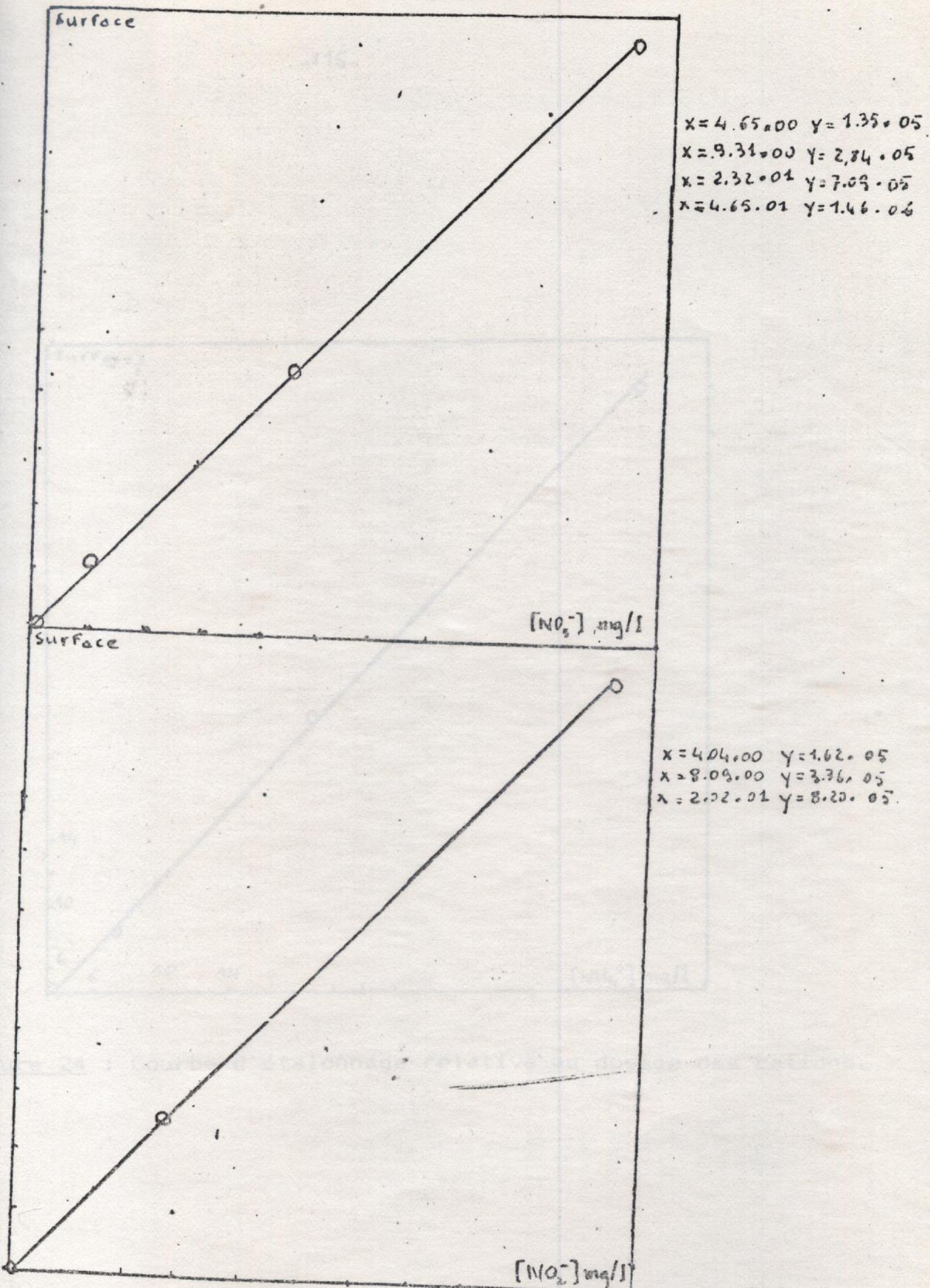


Figure 21 : Courbes d'étalonnage (anions).
deuxième prélèvement

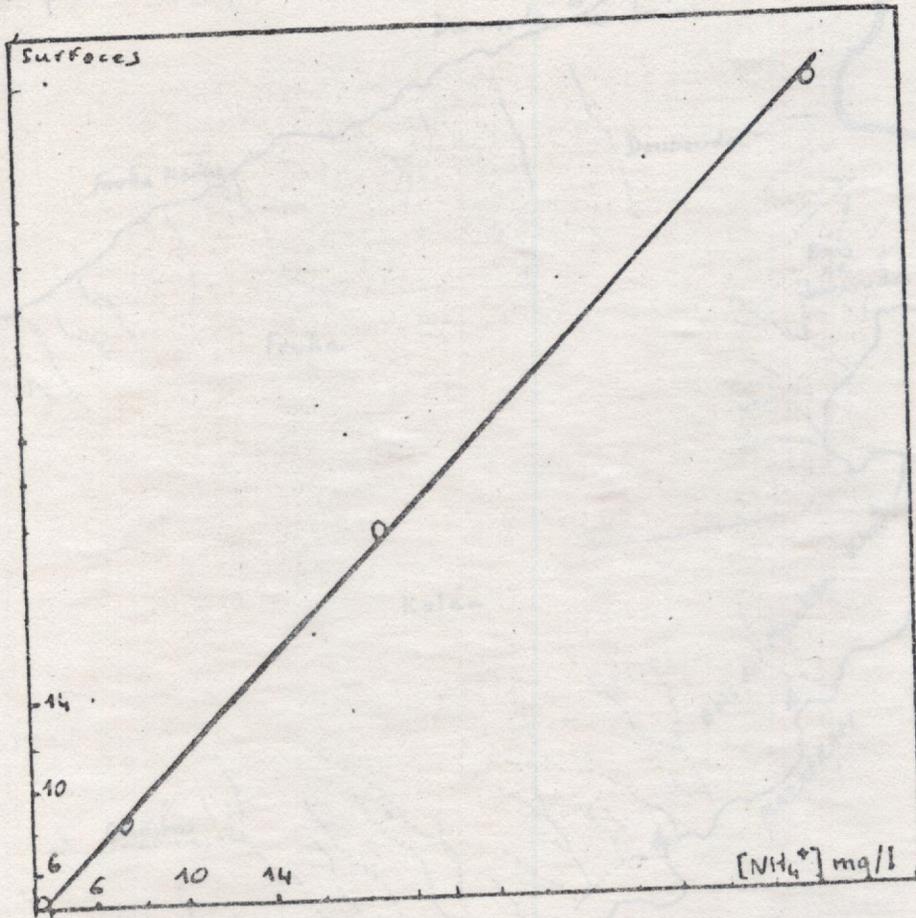
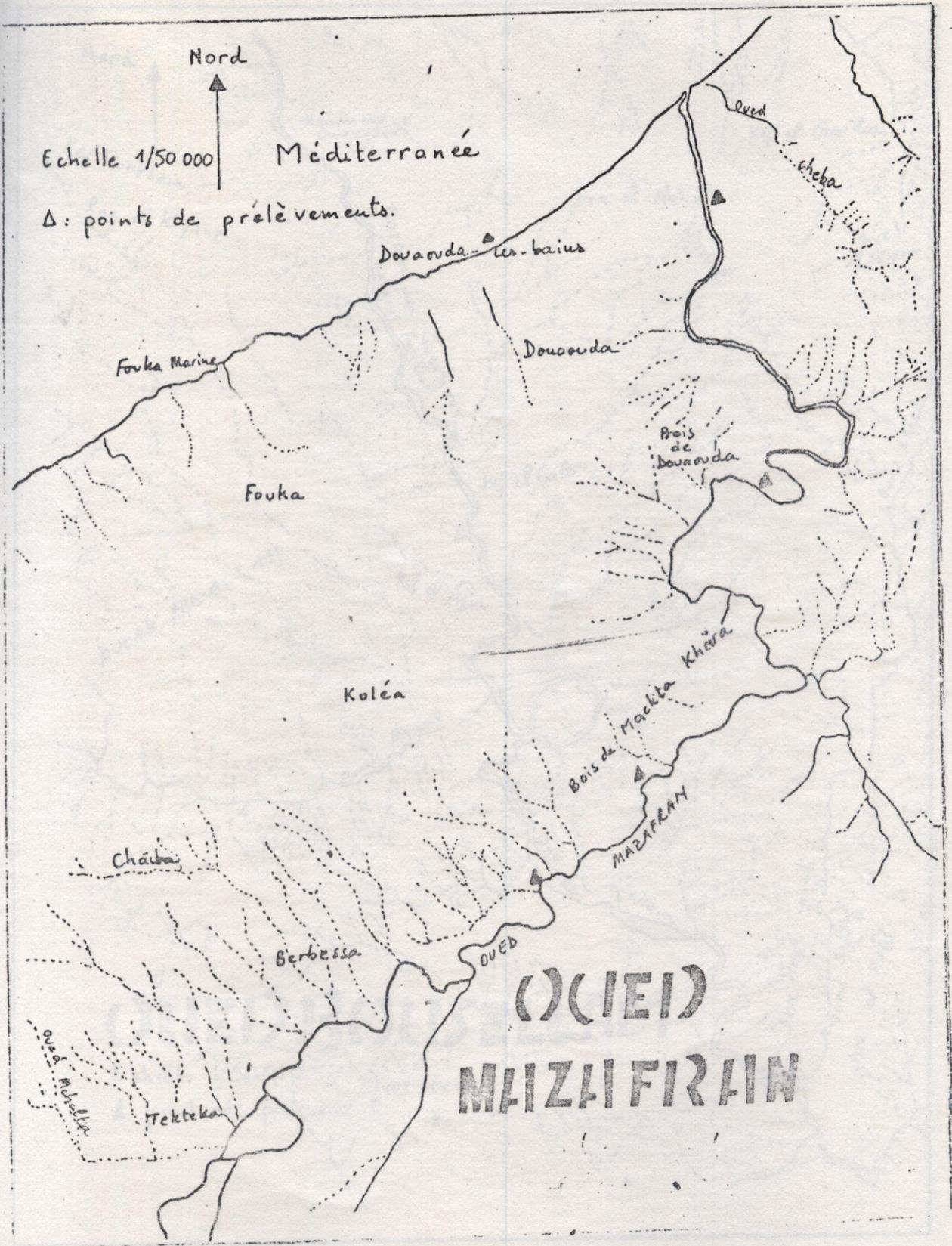
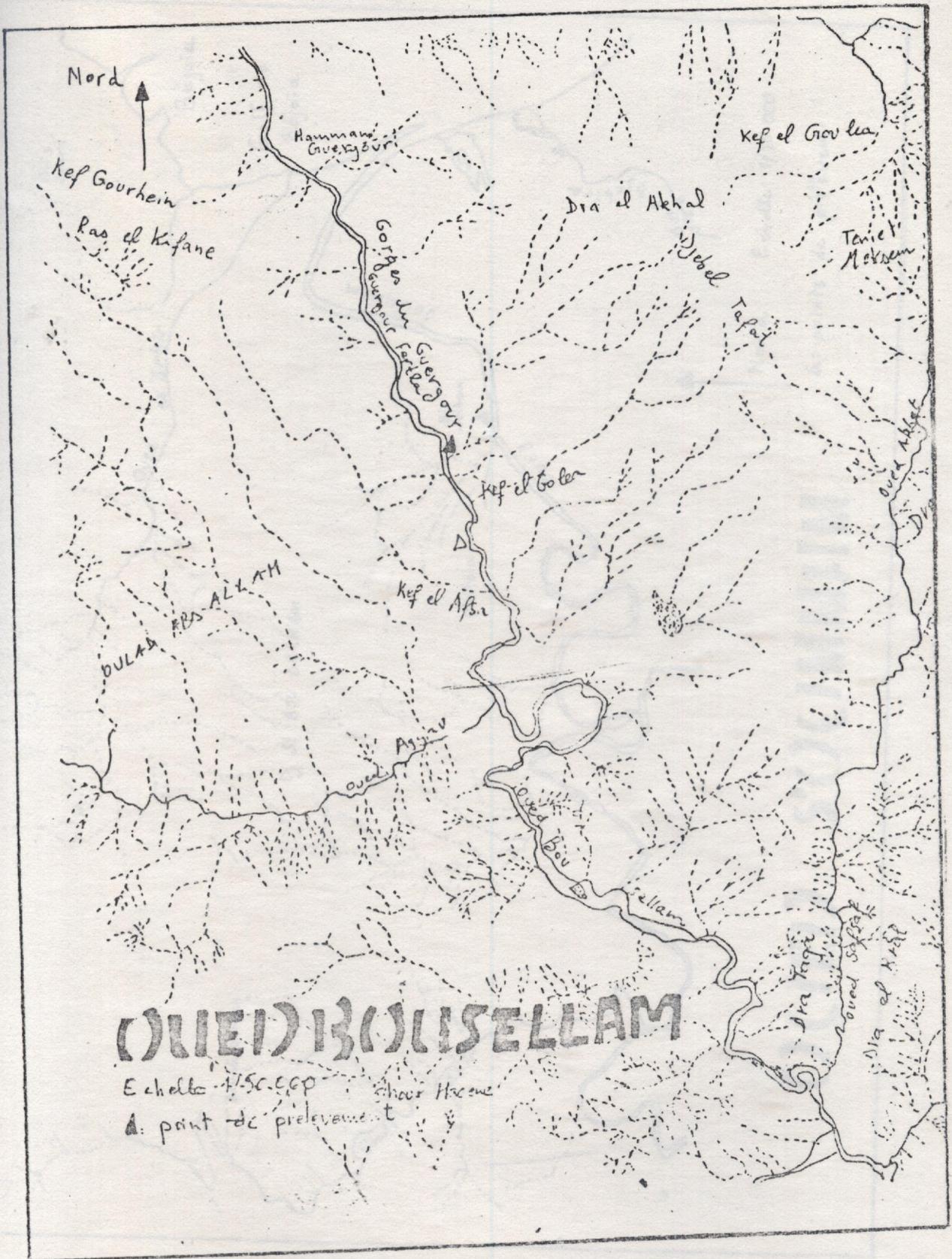
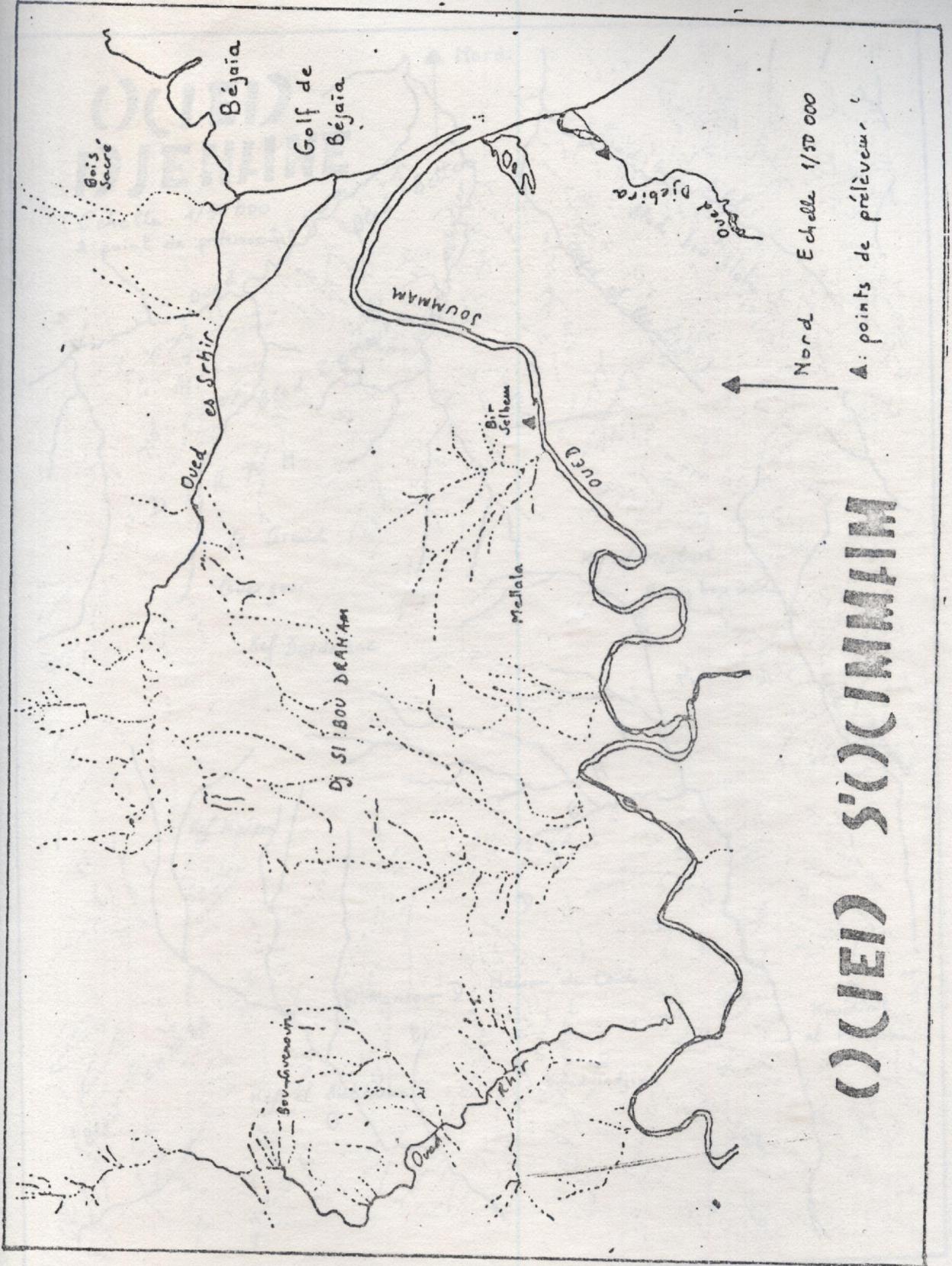


Figure 24 : Courbe d'étalonnage relative au dosage des cations.



carte 1.





OUED SOUMMAM

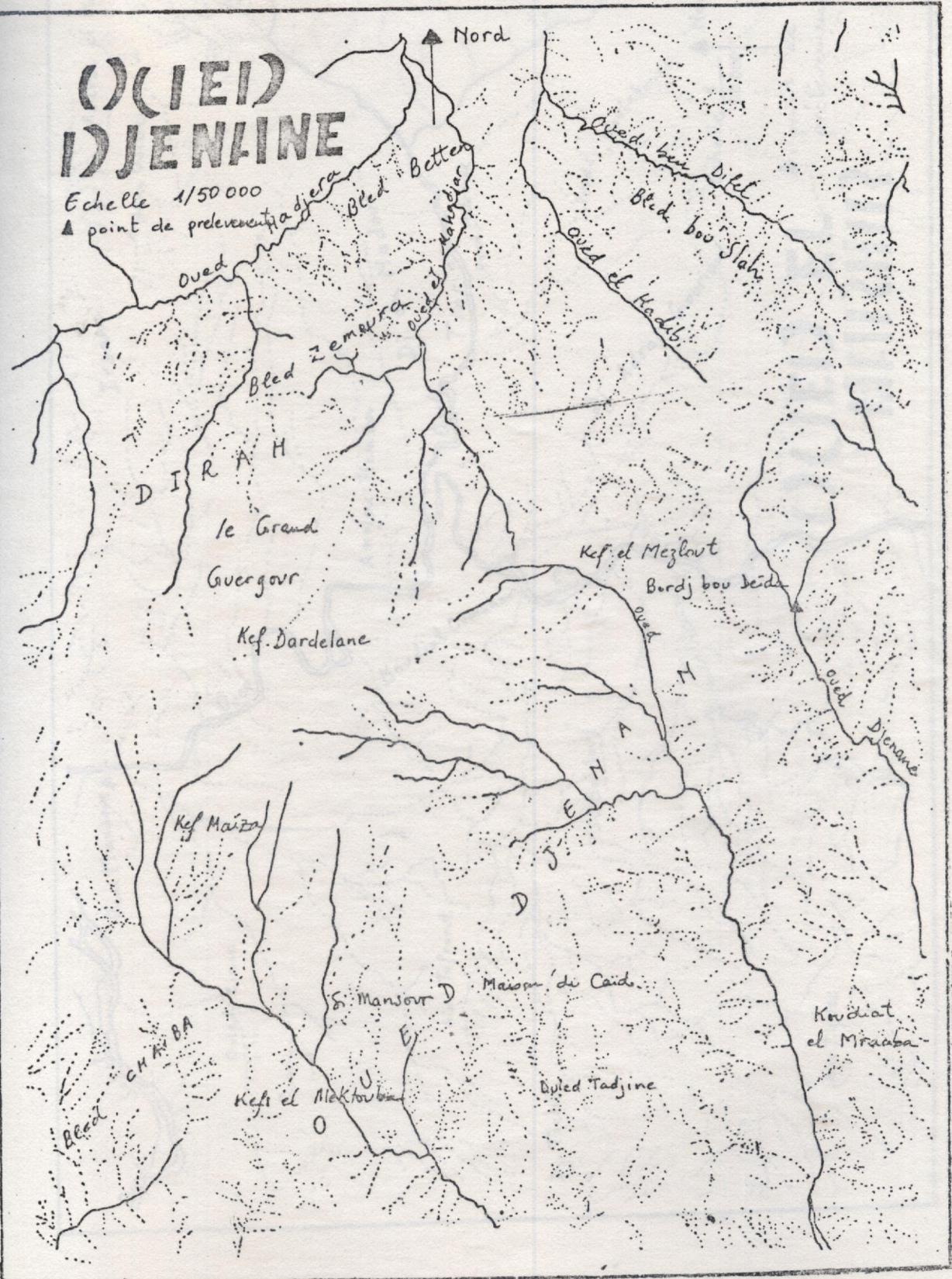
carte 3.

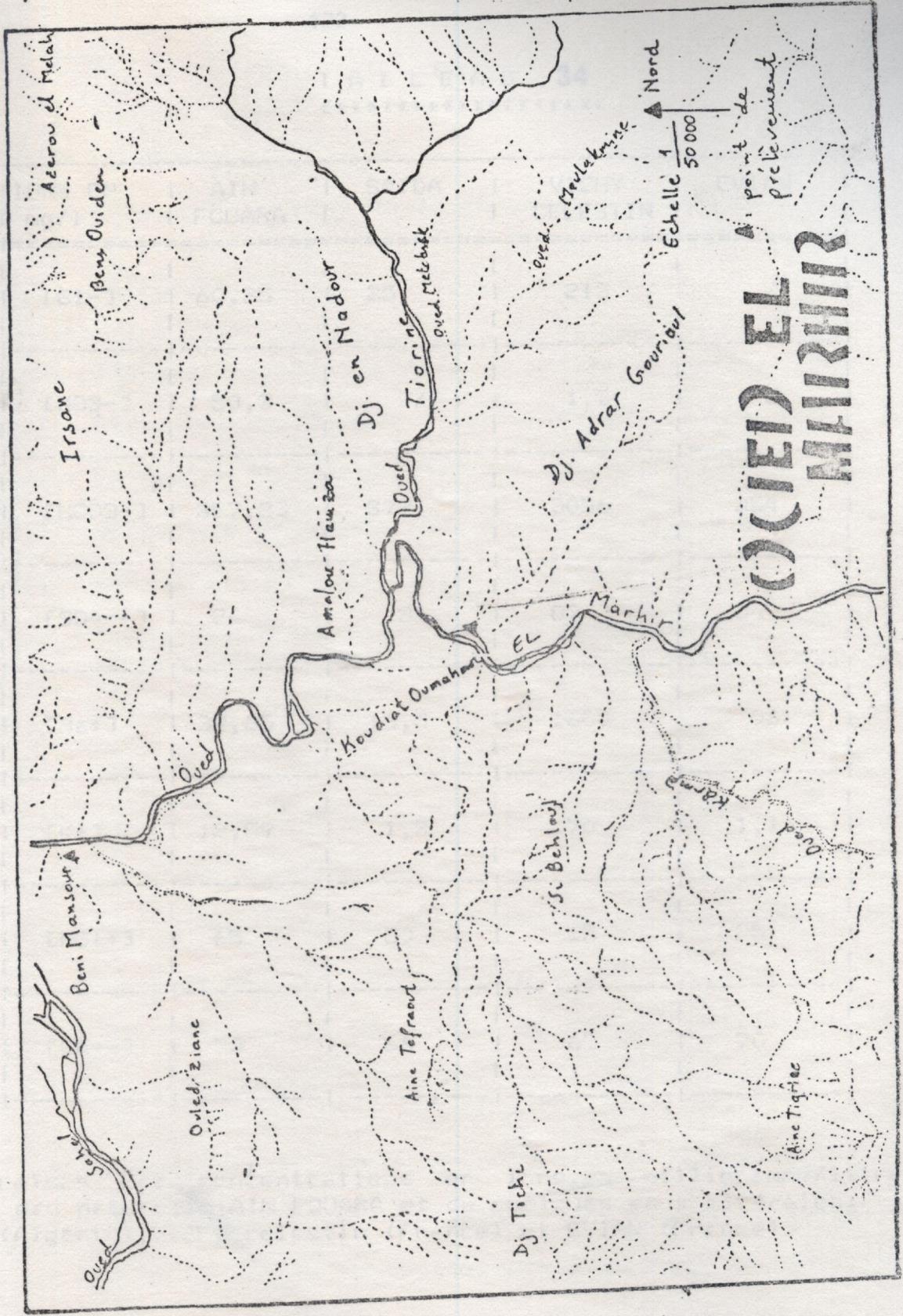
(O) (IE) DJENANE

Echelle 1/50 000

▲ point de prelevement d'eau

Nord





carte 5.

TABLEAU 34

IONS EN mg/l	AIN FOUARA	SAIDA	VICHY CELESTIN	EVIAN
[Cl-]	60,35	35	215	7
[NO3-]	50,3	/	1,3	3
[HCO3-]	357,23	378	3056	354
[SO4--]	24	35	87	04
[Na+]	33,65	16,5	1600	06
[K+]	12,57	1,3	70	1,1
[Mg++]	65	50	12	25
[Ca++]	70	66	67	70

Comparaison des concentrations en ions, en milligramme/litre d'une eau naturelle: AIN FOUARA et de quelques eaux minérales: SAIDA (Algérie), Vichy celestin (France) et EVIAN (France).

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION GENERALE.....1

Chapitre I - Principe généraux de la chromatographie ionique....3

 I.1 - Introduction.....4

 I.2 - Grandeurs caractéristiques de la chromatographie
 liquide.....5

 I.2.1 - Grandeurs de partage.....5

 I.2.2 - Grandeurs de rétention.....7

 I.2.3 - Grandeurs de séparation.....8

 I.2.4 - Efficacité et sensibilité de détection.....12

 I.2.5 - Transfert de masse au cours du processus
 chromatographique.....13

 I.3 - L'échange d'ions.....17

 I.3.1 - Mécanisme d'échange d'ions.....17

 I.3.2 - Les systèmes de phases utilisées.....19

 I.3.2.1 - La phase stationnaire.....19

 I.3.3 - Les phases éluantes en chromatographie ionique....22

 I.3.3.1 - Eluants pour la séparation d'anions.....22

 I.3.3.2 - Eluants pour la séparation de cations métalliques.25

 I.3.3.3 - Relation entre la capacité de la colonne et la
 concentration de l'ion éluant.....25

 I.4 - Les différents types de détection.....26

 I.4.1 - Détection conductimétrique.....26

 I.4.1.1 - Principe de la conductimétrie avec suppression....27

 I.4.1.2 - Système à une seule colonne de séparation.....29

1.4.2 - Détection par spectrophotométrie U.V.	31
1.4.2.1 - Détection directe	31
1.4.2.2 - Détection U.V. indirecte	32
1.5 - Conclusion.....	34
Chapitre II - Analyse d'espèces ionique dans des eaux d'origine Algérienne.....	35
II.1 - Introduction	36
II.2 - L'appareillage utilisé	36
II.3 - Analyse des anions	37
II.3.1 - Recherche d'une méthode de séparation chromato- graphique	37
II.3.1.1 - Choix de la phase stationnaire	37
II.3.1.2 - Choix de la phase éluante	38
II.3.1.3 - Influence de la concentration de l'ion éluant ...	38
II.3.1.4 - Rôle du pH de la phase mobile	38
II.3.2 - Partie expérimentale	39
II.3.2.1 - Influence des principaux paramètres d'élu-tion....	39
II.3.2.2 - Etude de l'influence du pH de la phase éluante...40	
II.3.3 - Analyse qualitative d'échantillon de provenance diverse	46
II.3.4 - Analyse quantitative	51
II.4 - Analyse des cations	54
II.4.1 - Mise au point d'un système chromatographique	54
II.4.1.1 - Choix de la phase échangeuse	54
II.4.1.2 - Choix de la phase mobile	54
II.4.2 - Mode détection	55
II.4.3 - Partie expérimentale, cations monovalents.....	55

II.4.3.1 - Appareillage et conditions opératoires	55
II.4.3.2 - Analyse d'échantillons de différente provenance..	55
II.4.3.3 - Dosage des échantillons	56
II.4.4 - Partie expérimentale, cations monovalents	60
II.4.4.1 - Appareillage et conditions opératoires	60
II.4.4.2 - Analyse d'échantillons de différente provenance..	60
- Discussion des résultats	66
II.4.5 - Limite de détection de l'iode	67
II.5 - Conclusion	76
Chapitre III - Etude chimique de l'iode	77
III.1 - Introduction	78
III.3 - L'iode dans l'environnement	78
III.2.1 - Localisation de l'iode	78
III.2.2 - L'iode dans le milieu naturel	79
III.2.2.1 - L'iode dans le sol	79
III.2.2.2 - Dans le milieu végétal	79
III.2.2.3 - Chez les animaux marins	79
III.2.2.4 - Dans les algues	80
III.2.2.5 - Dans les eaux	80
III.2.2.6 - Dans l'atmosphère	81
III.2.3 - Effet de l'iode sur l'organisme humain	81
III.3 - Dosage de l'iode en milieu aqueux	83
III.3.1 - La méthode volumétrique	83
III.3.2 - La méthode par coprécipitation	83
III.3.3 - La méthode polarographique	84

III.3.3.1 - Partie expérimentale85

III.4 - Analyse de l'iode dans les eaux algérienne de
provenance diverses89

III.4.1 - Analyse des oueds89

III.4.2 - Analyse d'une eau souterraine Ain Fouara91

III.4.3 - Analyse de l'eau de mer92

III.4.4 - Répétabilité de la méthode95

- Discussion des résultats96

III.5 - Conclusion97

- ANNEXE101

- REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES127

(7) - H. SILL, *Anal. Chemistry*, 1973, 52, 1801.

(8) - S.T. GEORGE, G. SWAGILLA et J.S. FRITZ, *J. Chromatography*, 1980, 187, 33.

(9) - J.S. FRITZ, S.T. GEORGE et R.N. SECOR, *Anal. Chemistry*, 1980, 52, 1512.

(10) - BARBAUD, *Iode*, Lyon, 1987.

(11) - T.G. STEVENS, J.G. DOVIS et H. DWILL, *Anal. Chem.*, 1981, 53, 1180.

(12) - T.G. STEVENS, J.L. JAMES et R.A. BREDENAY, *Anal. Chem.*, 1982, 54, 1202.

(13) - J.S. FRITZ, S.T. GEORGE et G. SWAGILLA, *J. Chromatography*, RUTHY, Heidelberg, 1982.

(14) - V.L. TINKLETON, C.R.P. NINGS, *24th Rocky Mountain Conference*, Denver, 1982.

(15) - H.J. DORTCH, *J. Chromatography*, 1977, 154, 311.

(16) - R.M. CASIDY et S.B. SMUCK, *Anal. Chem.*, 1987, 59, 1533.

== REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES ==

- (1)- MOLNAR, KANUER et WILK
J.of chromatogr 1980, 201, 225
- (2)-J.MOSKO
Anal. Chem. 1984, 56, 629.
- (3)-G.NICKLESS
J. Of chromatogr .1985,313,129.
- (4)- R.ROSSET 1980
Manuel de chromatographie liquide.
- (5)- A.JARDY et R.ROSSET. Analysis, 1979, 7, 259.
- (6)- F.R. HADDAD. et A.L HECKENBERG.
J. Chromatography, 1984, 300, 357.
- (7)- H SMALL, T.S.STEVENS et N.L. BAUMAN.
Anal. Chemistry, 1975, 47, 1801.
- (8)- D.T. GJERDE, G. SCHMUCKLER et J.S. FRITZ.
J. Chromatography, 1980,187,35.
- (9)- J.S. FRITZ, D.T. GJERDE et R.N. BECKER.
Anal. Chemistry,1980,52,1519.
- (10)- SAHRAOUI.
Thèse, Lyon, 1987.
- (11)- T.S. STEVENS, J.C.DAVIS et H.SMALL
Anal. Chem, 1981,53,1488.
- (12)- T.S. STEVENS, J.L. JAWET et R.A. BREDEWAY.
Anal chem . 1982,54,1206.
- (13)- J.S FRITZ, D.T.GJERDE et C.FOHLANDT.
" Ion chromatography" HUTHY Heidelberg, 1982.
- (14)- V.T. TURKELSON et R.P. HIMES,
24th Rocky Mountain conférence, Dewar. colo 1982
- (15)- H.J Cortes.
J. Chromatography, 1982,254,517.
- (16)- R.M. Cassidy et S ELCHUCK
Anal Chem. 1982, 54, 1558.

- (17)- S. ELCHUK et R.M. Cassidy
Anal. chem, 1979, 51, 1434.
- (18)- J. RIVIELLO et C. FOHL.
24th Rocky Mountain conference, Dewar. colo 1982
- (19)- H.SMALL , E.MILLER et J.R Theodore.
Anal. Chem. 1982, 54, 462.
- (20)- A. DIOP, A JARDY, M.CAUDE et R ROSSET
Analysis, 1986, 14, 67.
- (21)- A. DIOP, A JARDY, M.CAUDE et R ROSSET
Analysis, 1987, V.15 n° 4, 168.
- (22)- R.C.L. FOLEY et P.R. HADDAD
J.Chromatography, 1986, 366, 13.
- (23)- A.J. GLATZ et J.E.GIRARD.
J.of Chromatog. Science, vol 20, 1982.
- (24)- H.C MEHRA et W.T. FRANKENBERGER
J.Chromatographie, Vol 25, n°7, 1988.
- (25)- H.SMALL.
Anal. Chem. Vol 55, n°2, 1983.
- (26)- T. JUPILLE.
International Laboratory, Nov Dec.1985.
- (27)- J.VIALLE, M.C. BERTRAND et J.C. MILLET
Spectra, n°115, vol 14, 1986.
- (28)- J.VIALLE et O. PAISSE, F.SARLIN et S.RABIET
Spectra 2000, n°128, Vol 16., 1988
- (29)- W.E. RICH et R.A. WETLER
Actualité chimique, Juin - Juillet 1980, 51.
- (30)- J.E GIRARD et J.AGLATZ
International Laboratory, 1985.
- (31)- V.K JONES et J.G. TARTER
International Laboratory, 1985.
- (31)- Bis J.G. TARTER Ion Chromatography
chrom Scien Vol 37.1987
- (32)- DUVAL IODE MANUEL 1970

- (33)- W.V. TRUESDALE et C.P. Spencer
Mar chem 1974, 2 (1) 33-47
- (34)- K. Sugawara; I. Koyama et K. Terrada.
Bull chem. Soc Japon 1955.28.494.497.
- (35)- R.A. BARKLEY et T.G THOMPSON
Deep - Sea Res; 1960, 7, 24 - 34.
- (36)- P.S. Liss et J.R Herring
Deep - Sea Res; 1974, 21, 777-783.
- (37)- S. PALAGY.
J Rad chem.1976.29, n°2, 271-285.
- (38)- W.W FLYM et L. HEIGH
Acta. 1975, 76,1, 113 - 119.
- (39)- H. SCHUTTELKOFF et H. FESSLERR,
1974, 2024, 1 - 36
- (40)- M.CLAVE, Thèse de Médecine Bordeaux 1965.
- (41)- C. VIGAND, Thèse de Médecine, Lyon 1966
- (42)- Sciences et Vie. Mars 1978. P.29
- (43)- Y. Miyake et S TSUNOGAI
J.Geophys. Research.1963,68 3989-3993.
- (44)- I-J SHAW et R LEWIN
Marine Biolog - Acad Press 1962 - 247 - 253.
- (45)- M.L. WOOLERY et R Lewin.
Soc- BIOL 1973. 12 - 131 138.
- (46)- J.ROCHE et Y YAGI.
Soc Biol. 1952 146,642-645..
- (47)- K.SUGAWARA et K TERRADA.
Bull Planktology. Jap. 1967 213-218
- (48)- L. MONAKHOVA.
Geol INST 1972, 21, 49-63.
- (49)- A.TIFENBAC et E.NOWISKA.
Bul Epid 1973 17 (2-3) 141-144
- (50)- A.HOWATH et P TABACK.
Research hung 1974, 25, 227-234.
- (51)- S.PASLOWSKA et S OSTOWSKI
NOWIK 1973,7,74-84.

- (52)- S.TSUNOGAI
Anal chim Acta 1971 55. 444-447.
- (53)- A.KENZO , I KOICHI et K. MASAO.
RES INDUS.1976,75,822.
- (54)- A.D. MATTEWS et J.P. RILEY
Anal chim Acta 1970 51 295-301
- (55)- M.DUBRAVCIC.
Analyst 1955, 80, 295-300
- (56)- V.TRUESDALE .
Mar Chem 1975, 3.111-119
- (57)- G.T. WOLF et P.G BREWER
ANAL CHIM acta - 1976, 81, 1, 81-90
- (58)- S.F. ESTEFAN
Chem et Indus. 1976, 3, 117-119.
- (59)- L.P. OKUNTSOU
Pub Sib. Nwach Kapyin 1973 356 - 8
- (60) B.ROGINA et DUBRAVCIC
Anal 1953,78,594-599
- (61) K.SUGAWARA et K- TERRADA
J.EARTH SCI, 1977,5,81-102.
- (62) F.SMITH.
Chem Anal 1950
- (63) J.REBOUL, P BLANQUET et D BERNADA
J.MED . Bordeaux, 1962,139,1507
- (64) R.A.WYNVEEN, J.D. POWELL et H.F. SCHUBERT
J.Appl chem 1975.571,25,459.
- (65) J.K. JOHANNESSON
Nature 1958, 180,285-286
- (66) P.S. Liss, J.R. HERRING et E.D. GOLDBERG
Nature 1973,242,108-109.
- (67) E.C. POTTER et J.F. WHITE
J.Appl chem 7,1957,307-317
- (68) E.B. SANDELL et I.M. KOLTHOFT
J.A. chem Soc 1934,56,1426.
- 