



Licence Es-Sciences et Techniques (LST)

**TECHNIQUES D'ANALYSE CHIMIQUE ET
CONTROLE DE QUALITE
(TACQ)**

PROJET DE FIN D'ETUDES

Détermination de la teneur des métaux lourds (Fe, Cu) dans l'eau
par **S**pectrométrie d'**A**bsorption **A**tomique

Présenté par :

◆ **BENSEDDIK MUSTAPHA**

Encadré par :

◆ **Pr A. BOUAYAD**

◆ **Pr S. DIOURI (Société)**

Soutenu Le 15 Juin 2010 devant le jury composé de:

- **Pr K. MISBAHI**

- **Pr Y. KANDRI RODI**

- **Pr A. BOUAYAD**

Stage effectué au sein de L'office national de l'eau potable de Fès (O.N.E.P)

Année Universitaire 2009 / 2010

Sommaire

Introduction	5
I- Production et traitement des eaux	7
I-1 Présentation de l'office national de l'eau potable	7
I-2 l'office national de l'eau potable de Fès	7
I-3 Complexe de production des eaux d'OUED SEBOU ...	8
I-4 Chaine de traitement.....	8
I-4.1 Station de prétraitement d'OUED SEBOU	8
I 4.1.1 – Dégrillage	8
I 4.1.2 – Relevage	9
I 4.1.3 – Dessablage.....	9
I 4.1.4 – Mélangeurs.....	10
I 4.1.5 – Débourage	10
I-4.2 Station de traitement d'AIN NOUKBI	11
I-4.2.1 – Pré-chloration	11
I-4.2.2 – coagulation – floculation	11
I-4.2.3 – Décantation	11
I-4.2.3 – Filtration.....	12
I-4.2.4 – Désinfection.....	13
II Contrôle de la qualité de l'eau.....	14
II -1 Laboratoire régional de Fès	14
II -2 Paramètres organoleptiques.....	14
II –3 Mesures des paramètres physiques.....	14
II-3. 1 – pH	14
II-3. 2– Conductivité.....	15

II-3. 3– Turbidité	15
II-3. 4– Température	16
II –4 Analyse des paramètres chimiques	16
II –4.1 – La dureté de l'eau (TH)	16
II –4.2 – L'alcalinité de l'eau (TA et TAC)	17
II –4.3 – Dosage de l'oxygène dissous	17
II –4.4 – L'oxydabilité.....	18
II –4.5 – Détermination du chlore	18
II –5 Paramètres microbiologiques	19
III L'Absorption Atomique à flamme	20
III -1 Introduction.....	20
III-1.1 Définition	20
III-1.2 Principe.....	20
III-1.3 Loi d'absorption atomique	21
III-1.4 Perturbations.....	21
III-1.5 Correction des perturbations	22
III -2 Technique d'analyse par SAA à flamme.....	22
III-2.1 Appareillage	23
III –2.1.2 – Lampe à cathode creuse	23
III –2.1.3 – Nébuliseur	24
III –2.1.4 – Flamme- atomisation	24
III –2.1.5 – Monochromateur	24
III –2.1.6 – Détecteur	25
III -3 Détermination de la teneur en fer et en cuivre par SAA	25
III-3.1 Domaine d'application	25
III-3.2 Principe	25
III-3.3 Réactifs	25

III-3.4 Matériel	26
III-3.5 Prélèvement et conservation.....	26
III-3.6 Contrôle de la qualité analytique	26
III –3.6.1 – Blanc de méthode	26
III –3.6.2 – Duplicata	27
III –3.6.3 – Ajout dosé	27
III –3.6.4 – Matériaux de référence.....	27
III –3.6.5 – Etalons d'injections	27
III-3.7 Mode opératoire	28
III-4 Analyses et Interprétation des résultats.....	31
III-4.1 L'Analyse du Fer.....	31
III –4.1.1 – Dans les éléments de “ C.Q“	31
III –4.1.2 – Dans les échantillons de la région de Fès.....	32
III-4.2 L'Analyse du Cu.....	33
III –4.2.1 – Dans les éléments de “C.Q“	33
III –4.2.2 – Dans les échantillons de la région de Fès.....	34
III-5 Elimination du Fer	35
III-5.1 L'oxydation chimique	35
III-5.2 Traitement associé à une décarbonations.....	35
III-5.3 L'oxydation biologique	36

III- Conclusion générale

Introduction

Une eau potable est définie suite à des normes qui ont été établies et qui fixent les teneurs limites de certain nombre de substances nocives et susceptibles d'être présentes dans l'eau.

Une pollution industrielle ou agricole de la ressource (rivières, lacs, etc.) ou une altération des réseaux de distribution peut entraîner la présence d'éléments toxiques dans l'eau, dangereux pour la santé en cas de consommation régulière.

La qualité des eaux brutes destinées à la production d'eau potable détermine fortement celle de l'eau qui sera distribuée au robinet de l'utilisateur. Aussi, la ressource fait l'objet d'une attention toute particulière de la part des services de l'État.

Parmi ces éléments on va traiter la présence du cuivre et du fer dans l'eau brute destinée à la production et la distribution d'eau potable.

Le fer se trouve dans l'eau sous différentes formes dans les conditions habituelles c'est à dire pour un pH variant entre 4.5 et 9, le fer soluble est présent généralement à l'état ferreux.

En effet, sous l'action d'air, ou par addition de chlore, le fer est oxydé à l'état ferrique, et peut être hydrolysé pour donner une hydrolyse du fer insoluble.

Le fer peut être en solution à l'état colloïdal plus ou moins combiné à la matière organique sous forme de complexes organiques ou minéraux ou sous formes de particules en suspension. Pour l'eau destinée à la consommation humaine, en raison de risques de taches sur les appareils sanitaires, l'Organisation mondiale de la santé (OMS) recommande une valeur guide de 0.2 mg/l.

En concentration supérieure à 0,2 mg/L, le fer peut tacher la lessive et les appareils de plomberie et donner un goût déplaisant aux boissons. La précipitation du fer en excès donne à l'eau une couleur rouge brun désagréable. Le fer peut aussi stimuler la multiplication de certains microorganismes qui finissent par former une pellicule biologique dans les conduites.

Par contre Le cuivre est présent dans la nature sous forme de minerais de cuivre natif, de cuivre oxydé ou sulfurés, mais sa présence est plus importante près de terres cultivées (à cause de l'épandage de fumier), fonderies, et près des usines de production d'engrais à base de phosphates. La présence du cuivre dans l'eau provient donc avant tout de la corrosion des tuyaux. La concentration du cuivre dans l'eau dépend de certains facteurs comme le pH, la température et l'alcalinité de l'eau ainsi que la longueur des tuyaux et du temps pendant lequel l'eau stagne à l'intérieur de ces derniers.

Selon la recommandation pour la qualité de l'eau potable, l'objectif esthétique pour le cuivre est inférieur ou égale à 0.1mg/L.

Les effets sanitaires d'une consommation excessive de cuivre sont généralement: des nausées, des vomissements, des diarrhées, des maux d'estomac, et des vertiges. En cas d'ingestion extrême des dommages aux reins et au foie sont possible.

Notre stage a été focalisé dans la station de traitement de l'eau de provenance de OUED SEBOU, en évoquant un bref aperçu sur la station de prétraitement, par la suite nous nous intéressons de plus près aux traitements l'eau au sein du laboratoire physico- chimique de Fès AIN NOUKBI à savoir :

L'étude des titres alcalimétriques, titres alcalimétrique complet, du potentiel hydrogène, de la turbidité, l'absorption atomique à flamme.

I- Production et traitement des eaux :

I-1 Présentation de l'office national de l'eau potable :

L'ONEP (Office National de l'Eau Potable) créé en 1972, est un établissement à caractère commercial et industriel, doté de la personnalité et de l'autonomie financière depuis 1995, placé sur la tutelle du ministère des travaux publics et soumis au contrôle du ministère des finances.

L'Office National de L'Eau Potable est chargé de :

- **Planifier** l'approvisionnement en eau potable du Royaume et la programmation des projets.
- **Etudier** l'approvisionnement en eau potable et assurer l'exécution des travaux des unités de production et de distribution.
- **Gérer** la production d'eau potable et assurer la distribution pour le compte des communes qui le souhaitent.
- **Contrôler** la qualité des eaux produites et distribuées ainsi que la pollution des eaux susceptibles d'être utilisées pour l'alimentation humaine.
- **Assister** en matière de surveillance de la qualité de l'eau.
- **Participer** aux études, projets de textes législatifs et réglementation nécessaires à l'accomplissement de ses missions avec les ministères intéressés.

Pour les contrôles, L'ONEP dispose d'un laboratoire central à Rabat et de quarante trois laboratoires répartis sur l'ensemble du Royaume.

I-2 l'office national de l'eau potable de Fès :

L'alimentation en eau potable de la ville de Fès est assurée par L'ONEP et la RADEEF, alors que la distribution est assurée totalement par la RADEEF.

La production en eau potable que recouvre L'ONEP est de 40% de la production actuelle de la ville de Fès et les ressources qu'elle utilise sont :

* Ressources souterraines est qui sont principalement les forages situés dans la plaine de SAIS.

* Ressources superficielles est qui sont les eaux d'Oued SEBOU

I-3 Complexe de production des eaux d'OUED SEBOU :

Il y a de deux stations de traitement des eaux d'oued Sebou :

-Une station de prétraitement qui est située à SEBOU, sa mise en œuvre remonte à 1989.

Le rôle de cette station est d'extraire l'eau brute et de diminuer son taux de matière en suspension jusqu'à une valeur inférieure à 2g/l et la refouler jusqu'à la station de traitement.

-Une station de traitement à Ain NOUKBI édiflée le 19 Mars 1987 et elle a comme rôle :

- ✓ Le traitement des eaux reçues de la station de prétraitement selon une série d'étapes.
- ✓ Le contrôle de la qualité des eaux traitées dans le laboratoire régional de Fès qui se situe dans la station.
- ✓ Le refoulement des eaux vers le réservoir de BAB HAMERA.

I-4 Chaîne de traitement :

I-4.1 Station de prétraitement d'OUED SEBOU :

Les eaux brutes doivent généralement subir avant leur traitement à un prétraitement qui comporte un certain nombre d'opération généralement physiques et mécanique, qui consiste à extraire de l'eau brute la plus grande quantité possible d'éléments solides en suspension ou en flottation qui peuvent gêner les traitements ultérieurs.

La station de prétraitement de FES est située sur la rive gauche de oued SEBOU à la sortie de la ville à environ 8 km et à 2 km de la station de traitement, elle fonctionne quand la matière en suspension dans l'eau brute est entre 2g/l et 50 g/l notamment lors des crues. Elle comporte plusieurs opération chacune d'elle a son efficacité et complète celle qui suit:

I 4.1.1 – Dégrillage :

La première étape de prétraitement, qui est le dégrillage permet :

- ✓ De protéger les ouvrages en aval de l'arrivée de gros objets susceptibles de provoquer le colmatage dans les différentes unités de l'installation.
- ✓ De séparer les matières qui pourraient nuire à l'efficacité des traitements, par une grille métallique qui retient les éléments volumineux comme les plastiques et les morceaux de bois.



Figure 1 : Opération de dégrillage dans la station de prétraitement

I 4.1.2 – Relevage :

Le relevage est assuré par trois vis d'Archimède constituées d'un tube en acier spécial sur lequel sont soudées des spires, qui permettent le relevage et le pompage de l'eau vers le déssableur.



Figure 2 : Opération de relevage dans la station de prétraitement

I 4.1.3 – Dessablage :

Le dessablage est une opération physique qui consiste à retenir les sables entraînés avec l'écoulement des eaux brutes, afin d'éviter les dépôts dans les canalisations et à protéger les pompes.



Figure 3 : Opération de dessablage dans la station de prétraitement

I 4.1.4 – Mélangeurs :

Composé de deux bacs il permet:

- ✓ Le mélange du polymère avec l'eau brute ; un réactif (appelé également le poly électrolyte) utilisé pour casser la stabilité colloïdale et augmenter artificiellement la taille des particules contenues dans les eaux brutes.
- ✓ La répartition de l'eau dans les débourbeurs.

I 4.1.5 – Débourbage :

Le débouage a pour but de supprimer les particules en suspension par une prédecantation dans les débourbeurs.

Figure 4 : Opération de débouage dans la station de prétraitement



I-4.2 Station de traitement d'AIN NOUKBI :

La turbidité et la pollution chimique et microbiologique sont les trois anomalies qui sont éliminées dans la station de traitement d'AIN NOUKBI.

Afin d'obtenir une eau qui est potable et destinée à l'alimentation humaine, l'eau doit subir cinq étapes de traitement :

I-4.2.1 – Pré-chloration :

Le chlore est injecté par une pompe à la rentrée de la station, donc il est injecté sur une eau qui est brute, la pré chloration permet :

- L'oxydation des minéraux comme : le fer et le manganèse.
- La décoloration de l'eau.
- Détruire les micro-organismes.
- Empêche la prolifération des algues et micelles.

I-4.2.2 – coagulation – flocculation :

Dans l'eau brute existe des particules de très faible diamètre qu'on appelle Colloïdes, elles sont responsables de la couleur de l'eau et de la turbidité de l'eau de surface.

Ces colloïdes doivent être éliminés des eaux mais à cause de leur faible diamètre leur décantation prendra beaucoup de temps. Alors une Coagulation Flocculation doit être faite pour favoriser la décantation.

➤ La coagulation c'est pour les déstabiliser en éliminant la charge électrostatique (négative) de manière à favoriser leur rencontre par addition d'un coagulant qui est le sulfate d'alumine.

➤ La flocculation est l'agglomération des particules déstabilisées en micro floc et ensuite en flocons plus volumineux appelé Floc par addition d'un flocculant comme le Polyélectrolyte.

I-4.2.3 – Décantation :

Après avoir ajouté le coagulant et le flocculant on laisse décanter dans un décanteur comme le montre la photo suivante :



Figure 5 : Opération de décantation dans la station de traitement

Lors de la décantation seul les particules qui ont une densité qui est supérieure a celle de l'eau vont décantées et vont s'accumuler au fond du bassin du décanteur.

I-4.2.3 – Filtration :

Elle a pour but de supprimer les dernières matières en suspension, on utilise un filtre à sable d'une hauteur de 0.95 m et d'une porosité de 0.85 mm. L'eau à filtrer passe à travers le lit de sable et se débarrasse de flocs non éliminer par la décantation.

Pour que le filtre nous donne toujours de bons résultats ; alors il faut extraire tout le filtrat par un lavage du filtre qui s'effectue généralement chaque 48 h, Son lavage est réalisé automatiquement par un passage d'eau, ou d'air et d'eau, à contre-courant, et l'efficacité de la filtration est attestée par la valeur de la turbidité qu'on mesure par un turbidimètre.



Figure 6 : Opération de filtration dans la station de traitement



Figure 7 : l'eau après filtration dans la station de traitement

I-4.2.4 – Désinfection :

La désinfection est la dernière étape de traitement dans la station de AIN NOUKBI. Elle est essentielle pour la prévention des épidémies d'origine hydrique. Elle a pour rôle d'assurer la destruction des microorganismes pathogènes de l'eau et pour cela on utilise un désinfectant qui est le chlore.

IL existe d'autres désinfectants : ozone, dioxyde de chlore, rayonnements UV,...

Le choix de cet agent dépend :

- De l'efficacité sur les pathogènes
- De respecter les qualités organoleptiques de l'eau
- du coût

II Contrôle de la qualité de l'eau :

II -1 Laboratoire régional de Fès :

Le laboratoire régional de Fès procède dans le cadre du contrôle des eaux potables aux trois types d'analyses définis par les normes Marocaines selon la nature du point d'eau à contrôler :

- L'Analyse de type 1 : comprend les paramètres organoleptiques.
- L'Analyse de type 2 : comprend les paramètres physico-chimique
- L'Analyse de type 3 : comprend les paramètres bactériologiques

En plus de ces analyses normalisées, le laboratoire assure la surveillance du réseau d'approvisionnement en eau potable, de la prise d'eau brute jusqu'aux points de livraison aux consommateurs, en passant par les ouvrages et les produits de traitement .Cette surveillance est destinée pour la protection de la santé du consommateur et elle est basée sur des normes nationaux et aux directives internationales.

Il est recommandé d'effectuer un prélèvement chaque jour en prenant des échantillons de chaque décanteur ainsi que de chaque filtre pour faire des analyses sur ces eaux et s'assurer du bon fonctionnement des machines.

II -2 Paramètres organoleptiques :

Il s'agit de la saveur, de l'odeur, de la couleur et de la transparence de l'eau, perceptibles par le consommateur, ils n'ont pas de signification sanitaire mais l'altération de l'une de ces caractéristiques peut signaler une pollution ou un mauvais fonctionnement des installations. L'eau doit être limpide, claire, aérée et ne présente ni saveur ni odeur désagréables. Précisons, cependant, qu'une eau qui ne satisfait pas pleinement à ces critères ne comporte pas forcément de risques pour la santé.

II -3 Mesures des paramètres physiques :

II-3. 1 – pH :

★ Le pH d'une eau est une indication de sa tendance à être acide ou alcaline et il est fonction de l'activité des ions H^+ présentes dans cette eau. $pH = - \log [H^+]$

La détermination de l'activité des ions hydrogène se fait par mesure potentiométrique en utilisant une électrode de verre associé avec une électrode de référence au calomel.

La différence de potentiel existant entre ces deux électrodes plongeant dans la même eau, donne une valeur qui s'affiche sur l'écran de l'appareil, c'est le pH de l'échantillon.

pH < 5	Acidité forte => présence d'acides minéraux ou organiques dans les eaux naturelles
pH = 7	pH neutre
7 < pH < 8	Neutralité approchée => majorité des eaux de surface
5,5 < pH < 8	Majorité des eaux souterraines
pH = 8	Alcalinité forte, évaporation intense

Classification des eaux d'après leur pH

II-3. 2– Conductivité :

★ **La mesure de la conductivité** permet de donner une idée sur la capacité de l'eau concernant la conduction du courant entre deux électrodes.

Les substances dissoutes dans l'eau sont en générale sous forme d'ions chargés électriquement.

La mesure de la conductivité permet la détermination de la quantité de sels dissous dans l'eau.

La conductivité est mesurée en micro siemens par cm ($\mu\text{S}/\text{cm}$). Approximativement la valeur en $\mu\text{S}/\text{cm}$ correspond à la salinité en (mg/l).

II-3. 3– Turbidité :

★ **La turbidité** permet de préciser les informations visuelles sur l'eau. Elle traduit la présence de particules en suspension qui absorbent, diffusent et ou réfléchissent la lumière (débris organiques, argiles, organismes microscopiques...). Une turbidité forte peut permettre à des micro-organismes de se fixer sur des particules en suspension.

Son principe c'est que lorsque un rayon lumineux traverse une section d'eau pure, toute la lumière est transmise mais lorsque elle contient certaines impuretés, elles absorbent une partie de la lumière et diffusent une autre partie et l'intensité de la lumière diffractée est comparée avec celle de la référence dans les mêmes conditions.

*NTU : unité néphélogéométrie de turbidité

-si Turbidité < 0.5 : eau filtré

-si Turbidité < 5 : eau décanté

-si Turbidité > 30 : eau trouble

II-3. 4- Température :

★ **La température** joue un rôle important dans la solubilité des sels et surtout des gaz et conditionne les équilibres de dissociation. Elle agit sur la conductivité électrique et le pH.

La température à un effet sur la qualité de l'eau :

- la température supérieure à 15°C favorise le développement des micro-organismes.
- Intensifier les odeurs, la saveur et l'odeur.
- Accélère les réactions chimiques et biochimiques.
- Favorise le développement des algues.
- Accélère la corrosion et la dissolution des métaux lourds.
- Diminuer l'effet du chlore résiduel.

II -4 Analyse des paramètres chimiques :

II -4.1 - La dureté de l'eau (TH) :

★ **Le titre hydrotimétrique** (T.H.), ou **dureté de l'eau**, est l'indicateur de la minéralisation de l'eau. Elle est surtout due aux ions calcium et magnésium.

On désigne par :

- TH : totalité des sels de calcium et magnésium
- TH calcique: totalité des sels de calcium
- TH magnésien : totalité des sels de magnésium.

Le calcium et le magnésien présents dans l'eau sont complexés par l'éthylène diamine tétra acétate disodique (EDTA) , qui donne une couleur rouge foncée ou violette en présence des ions calcium et magnésium ; est utilisé comme indicateur pour la détermination de la dureté totale.

On utilise l'acide calcione carboxylique, comme indicateur pour le dosage du calcium, le magnésium est précipité lors du dosage sous forme d'hydroxyde.

II –4.2 – L'alcalinité de l'eau (TA et TAC) :

Ces paramètres permettent de vérifier l'alcalinité d'une eau. L'alcalinité est liée à la présence d'ions carbonates (CO_3^{2-}), hydroxydes (OH^-) et hydrogéné-carbonates (HCO_3^-). Ces ions varient en fonction du pH et c'est une des raisons pour que le pH doit être rectifié en vue de délivrer une eau à l'équilibre.

⇒ Le TA dose la totalité des hydroxydes et la moitié des carbonates qui sont alors entièrement transformé en bicarbonates à un pH >8.3.

$$\text{TA (még/l)} = [\text{OH}^-] + \frac{1}{2}[\text{CO}_3^{2-}]$$

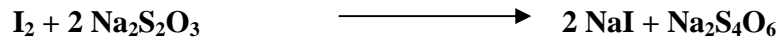
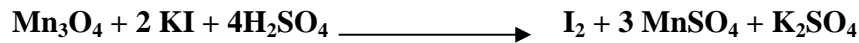
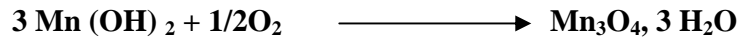
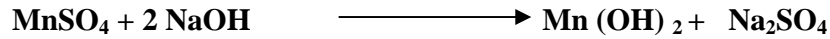
⇒ Le TAC correspond à la totalité des bicarbonates et des carbonates à un pH < 8.3.

$$\text{TAC (még/l)} = [\text{OH}^-] + [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{HCO}_3^-]$$

II –4.3 – Dosage de l'oxygène dissous :

Il Réagit avec l'hydroxyde de manganèse formé par l'addition de sulfate de manganèse et d'hydroxyde de sodium. L'hydroxyde de manganèse après acidification, permet d'oxyder l'iodure préalablement introduit avec libération d'une quantité équivalente d'iode. L'iode ainsi libérer est dosé à l'aide d'une solution titrée de thiosulfate de sodium.

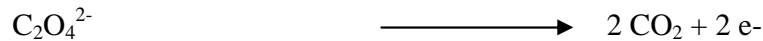
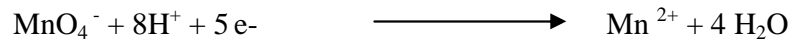
Les réactions mises en jeu sont les suivantes :



II -4.4 – L'oxydabilité :

★ L'indice de permanganate ou l'oxydabilité d'une eau correspond à la quantité d'oxygène exprimée en milligrammes par litre cédée par l'ion permanganate (MnO_4^-) et consommée par les matières oxydables contenues dans un litre d'eau dans les conditions définies par la présente norme.

La matière oxydable contenues dans l'eau à analyser est oxydé par un excès de permanganate de potassium en milieu acide a chaud pendant 13 min ensuite le KMnO_4 est réduit par l'acide oxalique en excès et on effectue un dosage en retour de cet excès par le KMnO_4 , selon les réactions :



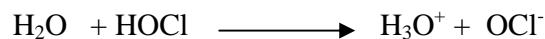
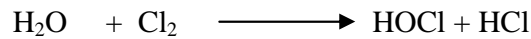
II -4.5 – Détermination du chlore :

Ajouté à l'eau brute, le chlore réagit avec les matières organiques et les autres substances qui détruisent son pouvoir désinfectant, Pour qu'il ait un pouvoir bactériostatique, il faut donc ajouter en excès, c'est-à-dire assez pour qu'il reste après réaction avec les différentes substances présentes.

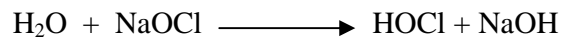
Le chlore joue un rôle très important dans la désinfection de l'eau ; l'étape de traitement qui va éliminer les germes pathogènes et les éléments industriels de l'eau destinée à la distribution.

La concentration du chlore doit être contrôlée et déterminée au laboratoire avant l'injection, elle doit être ni élevée ni faible pour ne pas nuire à la santé de l'homme.

Une fois le chlore est introduit dans l'eau, une hydrolyse rapide s'effectue selon l'équation suivante:



Même chose lorsque le réactif est l'hypochlorite de sodium (eau de javel).



II –5 Paramètres microbiologiques :

L'eau destinée à la consommation ne doit contenir ni microbes, ni bactéries pathogènes ni virus qui pourraient être la cause d'une contamination biologique ou entraîner une épidémie.

La présence de coliformes fécaux ou de streptocoques fécaux indique une contamination de l'eau par des matières fécales. La présence d'autres coliformes, de clostridium ou de staphylocoques laisse supposer une contamination de ce type. Dans les deux cas, des mesures doivent être prises pour interdire la consommation de l'eau ou en assurer le traitement.

III- L’Absorption Atomique à flamme :

III -1 Introduction :

Les métaux lourds sont des éléments métalliques naturels, présents le plus souvent dans l'environnement sous forme de traces : mercure, plomb, cadmium, cuivre, arsenic, nickel, zinc, cobalt, manganèse, fer.....

La difficulté de la quantification de ces métaux réside dans leur très faible concentration et dans la nature de la " matrice " dans laquelle ils se trouvent.

Le choix d’une méthode analytique de dosage est avant tout conditionné par la nature de l’échantillon à analyser, par la concentration présumée de l’analyte, par les interférences potentielles dues à la matrice. À cela, il faut ajouter les besoins associés à la cadence des analyses ainsi que le coût et les moyens disponibles pour l’investissement. Aucune technique ne pourra satisfaire tous ces critères.

Parmi toutes les techniques disponibles à ce jour pour l’analyse minérale des éléments en solution, la plus répandue est la spectrométrie d’absorption atomique (SAA).

III-1.1 Définition :

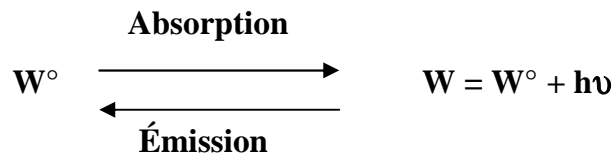
La spectrométrie d'absorption atomique est essentiellement une méthode d'analyse quantitative qui convient beaucoup mieux à la détermination des traces qu'à celle des composants majeurs. Elle présente de nombreux avantages : haute sensibilité, grande spécificité, influence négligeable de la composition du milieu analysé, rapidité, faible quantité de substance nécessaire et facilité de préparation des solutions étalons.

Les inconvénients majeurs de cette technique sont les suivants : nécessité d'utiliser pour chaque élément à doser une source caractéristique, technique d'analyse destructrice, domaine d'application limité presque exclusivement aux métaux, et nécessité enfin de faire passer l'échantillon en solution.

III-1.2 Principe :

L'absorption des radiations électromagnétiques des régions visibles et UV du spectre par les atomes libres résulte d'un changement dans la structure électronique.

C'est cette faculté d'absorption de l'énergie apportée par des photons de longueur d'onde bien déterminée qui constitue le principe de base de la méthode d'absorption atomique.



III-1.3 Loi d'absorption atomique :

L'intensité de l'absorption dépend directement du nombre de particules absorbant la lumière selon la **loi de Beer Lambert** selon laquelle l'absorbance est proportionnelle au coefficient d'absorption spécifique **a**, au trajet optique **b** et à la concentration **c**.

$$A = abc$$

$$\text{Où } A = \log I_0/I.$$

I = intensité après absorption par les atomes

I_0 = intensité initiale de la source lumineuse.

$$A = \log I_0/I = k.l.C$$

Il suffit de tracer une droite d'étalonnage à l'aide des solutions de concentrations connues de mêmes éléments, une simple interpolation permet de connaître C .

III-1.4 Perturbations :

Un certain nombre de phénomènes peuvent entacher d'erreurs les résultats obtenus. On leur a donné le nom général de perturbations (ou interférences ou interactions).

On peut les classer en perturbations spectrales, chimiques.

- les perturbations spectrales : une raie d'absorption d'un composant de la matrice coïncide avec la raie d'émission de la source.
- les perturbations chimiques : les atomes présents dans la flamme n'absorbent que s'ils sont à l'état fondamental. S'ils sont excités ou ionisés ils n'absorberont pas. Par

ailleurs s'ils forment avec les atomes et les radicaux présents dans la flamme des oxydes, hydroxydes, des hydrures, ils ne contribueront pas à l'absorption.

III-1.5 Correction des perturbations :

On peut réduire l'importance de toutes les interférences rencontrées en spectrométrie d'absorption atomique, en suivant une ou plusieurs des différentes méthodes suivantes:

- S'assurer, si possible, que l'échantillon et l'étalon ont globalement à peu près la même composition, cela afin d'éliminer les effets de matrice.
- Modifier la composition de la flamme ou sa température pour réduire les possibilités de formation de composés stables dans la flamme.
- Choisir une autre raie pour réduire les interférences spectrales provenant d'autres atomes.
- Si nécessaire, effectuer une opération de séparation, par exemple une extraction par un solvant ou un échange ionique, afin d'éliminer un élément gênant.

III -2 Technique d'analyse par SAA à flamme :

Dans son principe, la spectrométrie SAA consiste à vaporiser l'échantillon liquide et à le chauffer à l'aide d'une flamme. La flamme est dirigée vers une lumière émise par une lampe appropriée émettant les longueurs d'onde caractéristiques de l'élément recherché. En traversant la flamme, les ondes lumineuses dont les longueurs d'onde correspondent à l'élément dosé sont absorbées par les atomes présents dans la flamme.

Lorsque les atomes d'un élément ont été excités, leur retour à l'état fondamental s'accompagne de l'émission de lumière d'une fréquence bien définie et propre à cet élément. Le même élément dispersé dans une flamme possède la propriété d'absorber tout rayonnement de même fréquence. Il en résulte une absorption du rayonnement incident lié à la concentration de l'élément considéré.

L'absorption est mesurée à l'aide d'un prisme dispersif et d'une cellule photoélectrique .Elle est directement proportionnelle à la concentration de l'élément.

Les applications développées permettent de doser, en mode flamme, les éléments suivants : **Na, K, Mn, Fe, Cu, Zn.....**

III-2.1 Appareillage :

Le dispositif expérimental utilisé en absorption atomique se compose d'une source, la lampe à cathode creuse, d'un brûleur et un nébuliseur, d'un monochromateur et d'un détecteur relié à un amplificateur et un dispositif d'acquisition.

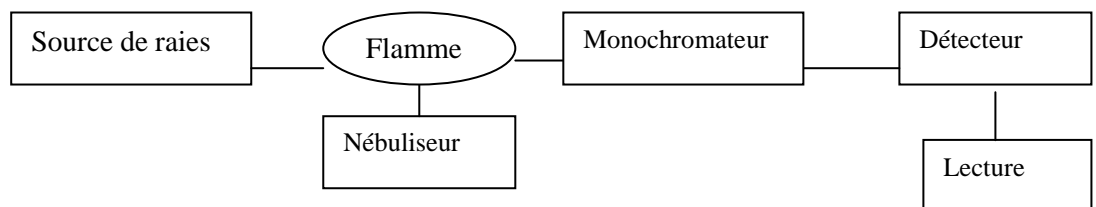


Figure 8: Schéma général d'une installation de SAA

III -2.1.2 – Lampe à cathode creuse :

La lampe à cathode creuse est constituée par une enveloppe de verre et pourvue d'une fenêtre en verre ou en quartz contenant une cathode creuse cylindrique et une anode. La cathode est constituée de l'élément que l'on veut doser. Un vide poussé est réalisé à l'intérieur de l'ampoule qui est ensuite remplie d'un gaz rare (argon ou néon).

Lorsqu'on applique une différence de potentiel de quelques centaines de volts entre les deux électrodes, une décharge s'établit. Le gaz rare est alors ionisé et ces ions bombardent alors la cathode, arrachant des atomes à celle-ci. Ces atomes sont donc libres et sont excités par chocs : il y a émission atomique de l'élément constituant la cathode creuse.



Figure 9 : la lampe à cathode creuse

III –2.1.3 – Nébuleur :

L'échantillon à analyser est en solution. Celle-ci est aspirée au moyen d'un capillaire par le nébuleur. A l'orifice du nébuleur, du fait de l'éjection d'un gaz à grande vitesse, il se crée une dépression. La solution d'analyse est alors aspirée dans le capillaire et à la sortie, elle est pulvérisée en un aérosol constitué de fines gouttelettes. Cet aérosol pénètre alors dans la chambre de nébulisation dont le rôle est de faire éclater les gouttelettes et d'éliminer les plus grosses. Ce brouillard homogène pénètre alors dans le brûleur.

III –2.1.4 – Flamme- atomisation :

L'aérosol pénètre dans le brûleur puis dans la flamme. Au bout d'un certain parcours au seuil de la flamme, le solvant de la gouttelette est éliminé, il reste les sels ou particules solides qui sont alors fondus, vaporisés puis atomisés.

La flamme air acétylène est la plus répandue et permet de réaliser le dosage de nombreux éléments. Sa température est de 2500°C environ.

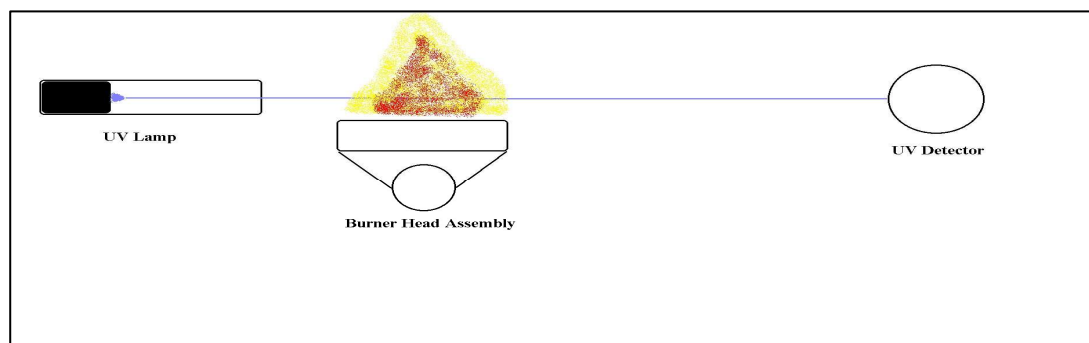


Figure10: la méthode d'atomisation à flamme

III -2.1.5 – Monochromateur :

Un monochromateur permet de sélectionner la radiation monochromatique choisie, le monochromateur est placé non pas avant la flamme, mais après celle-ci, cette position permet en effet d'éliminer une grande partie du spectre émis par la flamme en même temps que les autres raies du spectre de la source.

III -2.1.6 – Détecteur :

On utilise un photomultiplicateur comme détecteur dans les spectromètres d'absorption atomique le signal de sortie du détecteur est enregistré par un système de lecture adapté pour un rayonnement reçu par le détecteur provenant de la raie choisie.

III -3 Détermination de la teneur en fer et en cuivre par SAA :

III-3.1 Domaine d'application :

Elément	Longueur d'onde en nm	Type de flamme	Limite de détection en mg/l	Gamme linéaire mg/l
Mg	285.2	Air acétylène	0.1	0; 0.1; 0.2; 0.4; 0.6; 0.8; 1
Fe	248.3	Air acétylène	0.1	"
Mn	279.5	Air acétylène	0.1	"
Zn	213.9	Air acétylène	0.1	"
Cu	324.8	Air acétylène	0.1	"

III-3.2 Principe :

La méthode est basée sur le mesurage par absorption atomique à flamme, la concentration des échantillons d'eau en cuivre et en fer. L'échantillon est injecté,

incinéré puis atomisé. Au cours de cette dernière phase, l'absorbance de l'échantillon est mesurée à la longueur d'onde spécifique de l'élément à doser.

III-3.3 Réactifs :

On n'utilise que des réactifs de qualité analytique pour absorption atomique.

Au cours de l'analyse et pour la préparation des réactifs, on n'utilise que:

- l'eau distillée ou de pureté équivalente (l'eau bidistillée).
- Acide nitrique (HNO_3) à 10%, l'acide utilisé doit être de très haute pureté de manière à minimiser un apport incontrôlé d'élément à doser au moment de l'acidification de l'échantillon.
- Solutions étalons de l'élément dosé.

III-3.4 Matériel :

- Matériel couramment de laboratoire, verrerie et flacons de prélèvement en polyéthylène devant être soigneusement lavés à l'acide nitrique 7N et rincés à l'eau bidistillée.
- Spectrométrie d'absorption atomique à flamme, d'une lampe à cathode creuse correspondant à l'élément à doser.
- Flamme d'air acétylène.

III-3.5 Prélèvement et conservation :

Les échantillons doivent être prélevés dans des flacons en polyéthylène propres puis acidifiés immédiatement après leur prélèvement avec l'acide nitrique concentré dans une proportion de 10%. Pour la forme dissoute une filtration sur membrane de 0,45 μm au moment du prélèvement est nécessaire avant acidification. Le délai de conservation entre le prélèvement et l'analyse ne doit pas excéder 6 mois.

III-3.6 Contrôle de la qualité analytique :

Le laboratoire doit être capable de démontrer que chaque série d'analyse soit statistiquement sous contrôle vis-à-vis de la contamination, de l'exactitude et de la précision.

Pour satisfaire à ce besoin, les contrôles suivants sont effectués:

- ✓ **Blanc de méthode**
- ✓ **Duplicata**
- ✓ **Ajout dosé**
- ✓ **Matériau de référence**

✓ **Etalons d'injections**

III –3.6.1 – Blanc de méthode :

Le blanc de la méthode est composé d'eau de préparation d'un volume équivalent aux échantillons analysés qui subi toutes les étapes du processus analytique des échantillons. Pour les échantillons solides, seulement les réactifs utilisés constituent un blanc de méthode.

L'analyse du blanc de méthode permet de quantifier le niveau de contamination introduit par le laboratoire au cours de la manipulation et de l'analyse des échantillons.

Un blanc de méthode est considéré sans contamination si les résultats d'analyse sont généralement inférieurs à 3 fois la limite de détection calculée statistiquement ou inférieure à la limite de détection rapportée (LDR), en optant pour le moins sévère des deux critères.

III –3.6.2 – Duplicata :

Généralement le duplicata consiste à analyser un échantillon en double pour vérifier la fidélité de la méthode.

L'écart relatif (ER) entre l'échantillon et son duplicata est défini comme suit :

$$\%ER (\text{duplicata}) = \left(\frac{X_1 - X_2}{(X_1 + X_2)/2} \right) \cdot 100 < 20\%$$

Avec :

X_1 : Valeur de l'échantillon

X_2 : Valeur du Duplicata

$|X_1 - X_2|$: Différence en valeur absolue entre l'échantillon et son Duplicata.

III –3.6.3 – Ajout dosé :

Ajout_dosé est un échantillon inconnu dans lequel on ajoute une quantité connue d'une ou plusieurs substances chimiques recherchées.

Il permet d'informer sur l'exactitude de la méthode en considérant l'effet de la matrice des échantillons à analyser.

III –3.6.4 – Matériaux de référence :

Les matériaux de référence sont utilisés pour mesurer la performance de la méthode. Ils informent sur l'exactitude de la méthode sans considérer l'effet de la matrice des échantillons à analyser et permettent de prendre une décision sur

l'acceptabilité des résultats analytiques. Ces MR sont composés d'eau distillée qui est fortifiée avec un ou plusieurs composés chimiques.

III –3.6.5 – Etalons d'injections :

Ce sont des échantillons de solutions contenant des concentrations connues de l'élément à doser, avant chaque série de mesure, on prépare à partir de chacune des solutions étalons, au moins quatre solutions d'étalonnage couvrant la gamme des concentrations en élément à doser.

Erreurs : les techniques de mesures peuvent être sujettes d'erreurs. En général il y a 3 types d'erreurs :

Erreurs systématiques : elles sont généralement dues à un problème d'étalonnage ou à une défectuosité de l'appareil de mesure. L'effet de ces erreurs peut être éliminé en introduisant un facteur de correction sur le résultat trouvé.

Erreurs aléatoires : se sont des erreurs qu'on ne peut ni identifier ni les compenser ni les éliminer. Leurs effets est toutefois affaiblis en utilisant un traitement statistiques des données.

Erreurs déterminées : ce sont des erreurs qu'on peut éviter facilement, parce qu'elles sont connues avant qu'elles se produisent. On peut donc les éviter en manipulant correctement.

III-3.7 Mode opératoire :

On effectue, parallèlement au dosage, un essai à blanc en suivant le même mode opératoire et en utilisant les mêmes quantités de tous les réactifs que pour l'échantillonnage et la mesure mais en remplaçant la prise d'essai par de l'eau distillée ou bidistillé.

On injecte d'abord le blanc, puis la gamme d'étalonnage de la plus petite concentration à la plus grande.

On trace la droite d'étalonnage en portant en abscisse les concentrations, et en ordonnée, les valeurs correspondantes du signal en absorbance.

Enfin on procède aux analyses des échantillon, on opère sur prise d'essai de l'échantillon éventuellement diluée avec une solution d'acide nitrique à 10% de façon à obtenir une solution d'essai dont la concentration se situe dans le domaine de dosage.

Standard	Concentration (mg/l)	Absorbance
ZERO CAL	0	0.0006
Standard 1	0.2	0.0167
Standard 2	0.4	0.0358
Standard 3	0.6	0.0547
Standard 4	0.8	0.0771
Standard 5	1	0.0933

Tableau 1 montrant l'absorbance des étalons du Fer

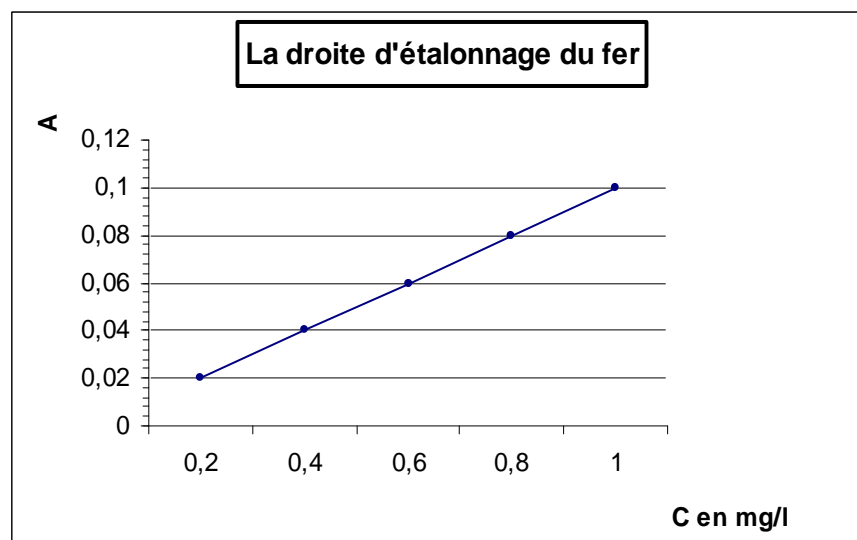


Figure 11 : Courbe d'étalonnage du Fer

Standard	Concentration (mg/l)	Absorbance
CAL ZERO	0	0.0001
Standard 1	0.2	0.0306
2Standard	0.4	0.0592
3Standard	0.6	0.0902
4 Standard	0.8	0.1219
5 Standard	1	0.1285

Tableau 2 montrant l'absorbance des étalons du cuivre

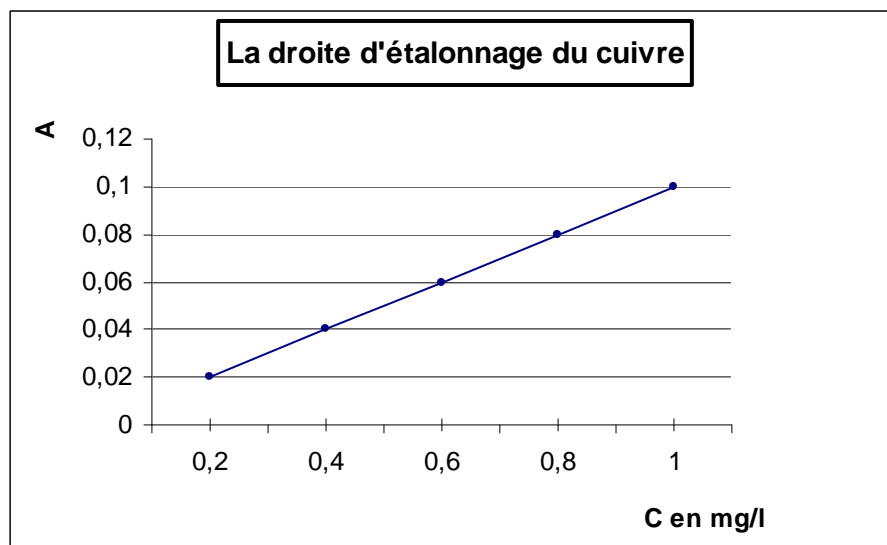


Figure 12 : Courbe d'étalonnage du cuivre



A partir de cette droite d'étalonnage, il est facile de déterminer par **interpolation**, la concentration de l'élément dans les échantillons.

III-4 Analyses et Interprétation des résultats

III-4.1 L'Analyse du Fer :

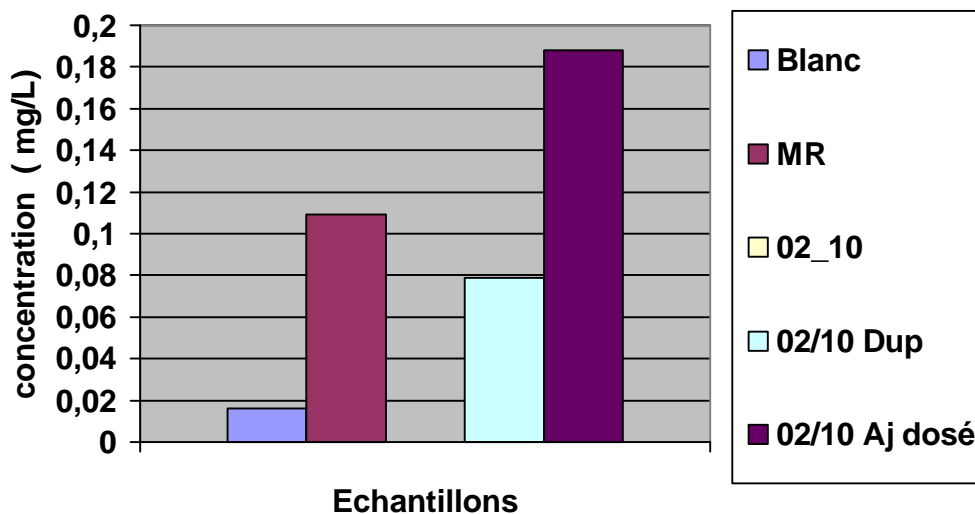
III -4.1.1 Résultats d'analyses du Fer dans les 4 éléments de contrôle de la qualité :

Le graphe 1 et le tableau 1 représentent la variation de la teneur du Fer dans les éléments essentiels pour le contrôle de la qualité analytique (blanc, MR, Dup, Aj dosé).

Cette teneur varie entre 0,01 mg/L comme valeur minimale et 0,1 mg/L comme valeur maximale. Les valeurs ainsi obtenus ne dépassent pas la norme de 0,2 mg/L de Fer, donc la teneur en Fer dans le milieu de l'analyse est aussi très faible.

Série des échantillons	Concentration mg/L
Blanc	0.016
MR	0.109
02/10	0.071
02/10 Dup	0.079
02/10 Aj dosé	0.188

Tableau 1 : Teneur en Fer dans les éléments de contrôle de la qualité analytique



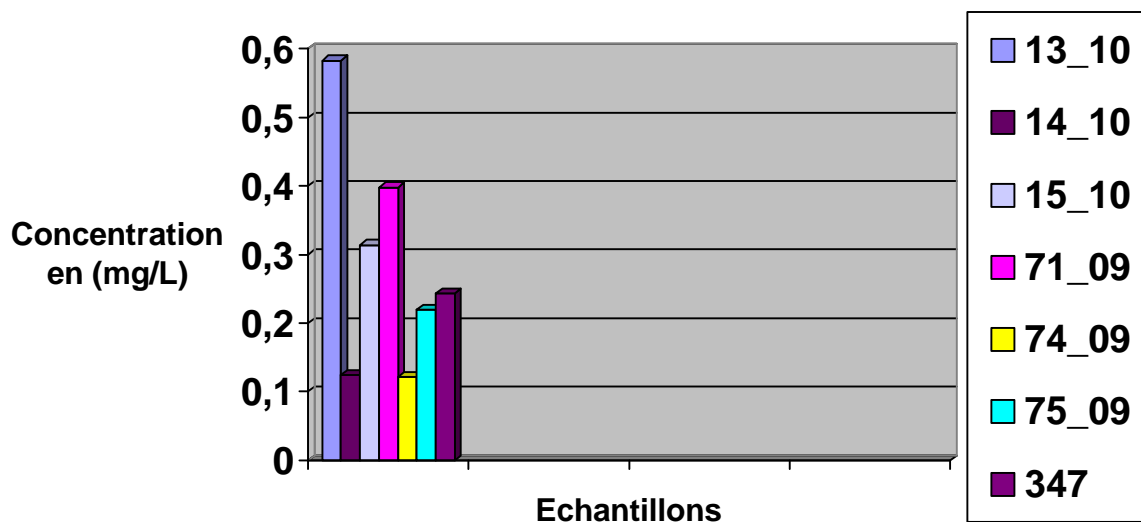
Graph 1 : la variation de la teneur en Fer dans les éléments de contrôle de la qualité analytique.

III –4.1.2 – Résultats d’analyses du Fer dans les échantillons d’eau de la région de Fès :

Le graph 2 et le tableau 2 représentent la variation de la teneur en Fer dans les échantillons d’eau de la région de Fès. Cette teneur varie entre 0.12mg/L comme valeur minimale et 0.583mg/L comme valeur maximale, cette dernière dépasse la norme, ce qui explique que la présence de ce métal est assez forte dans le milieu de prélèvement. D’ailleurs les résultats d’analyses par spectrométrie d’absorption atomique à flamme en ce qui concerne la concentration en Fer ne présentent pas toujours des résultats en normes, c’est le cas des échantillons suivants :

Série des échantillons	Concentration mg/L
13/10	0.583
14/10	0.124
15/10	0.314
71/09	0.398
/09 74	0.1219
/09 75	0.291
347	0.243

Tableau 2 : Teneur en Fer dans les échantillons d’eau de la région de Fès



Graphe 2 : La variation de la teneur en Fer dans les échantillons d'eau de la région de Fès

III-4.2 L'Analyse du Cu :

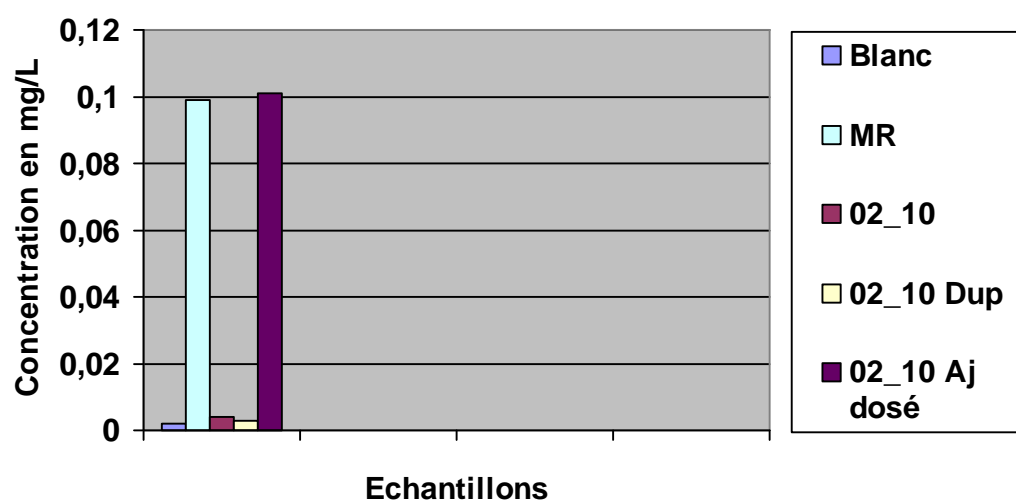
III -4.2.1 - Résultats d'analyses du Cu dans les 4 éléments de contrôle de la qualité analytique :

Le graphe 3 ainsi que le tableau 3 représentent la variation de la teneur en Cuivre dans les éléments essentiels pour le contrôle de la qualité analytique (blanc, MR, Dup, Aj dosé).

Nous remarquons que les teneurs en Cuivre sont très faibles et ne dépassent pas la norme de 0,1mg/L ce qui explique que le milieu présente une teneur faible en Cuivre.

Série des échantillons	Concentration mg/L
Blanc	0.002
MR	0.099
02/10	0.004
02/10 Dup	0.003
02/10 Aj dosé	0.101

Tableau 3 : Teneur en Cuivre dans les éléments de contrôle de la qualité analytique.



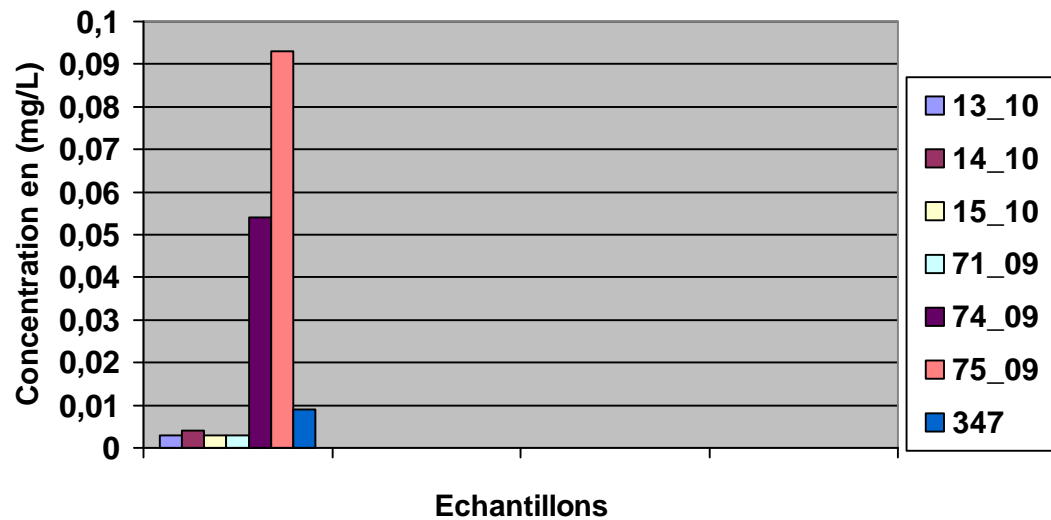
Graph 3 : la variation de la teneur en Cu dans les éléments de contrôle de la qualité analytique.

III -4.2.2 - Résultats d'analyses du Cu dans les échantillons d'eau de la région de Fès :

Le graph 4 et le tableau 4 représentent la variation de la teneur en Cu dans les échantillons d'eau de la région de Fès. Nous remarquons que les résultats obtenue par spectrométrie d'absorption atomique à flamme sont en norme et que la teneur en cuivre dans l'eau est très légère et ne dépasse pas la valeur recommandée par l'OMS.

Série des échantillons	Concentration mg/L
13/10	0.003
14/10	0.004
15/10	0.003
71/09	0.003
/09 74	0.054
/09 75	0.093
347	0.009

Tableau 4 : La variation de la teneur en Cu dans les échantillons d'eau de la région de Fès.



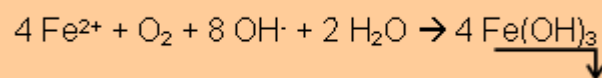
Graphe 4 : la variation de la teneur en Cu dans les échantillons d'eau de la région de Fès.

III-5 Elimination du Fer :

Lorsque la teneur en fer d'une ressource dépasse la norme de 0.2mg/l, plusieurs remèdes peuvent être envisagés, afin de fournir au consommateur un produit conforme aux exigences de la réglementation.

III-5.1 L'oxydation chimique :

A pH>4, le fer dissous est présent sous forme de fer ferreux. Il suffit de l'oxyder en fer ferrique pour qu'il précipite. Cette oxydation est possible en réalisant une simple aération, selon la réaction ci-contre :



Cette étape permet d'éliminer également l'H₂S et le CO₂ agressif, lorsqu'elle est réalisée à l'atmosphère. Les différentes techniques d'oxydation sont :

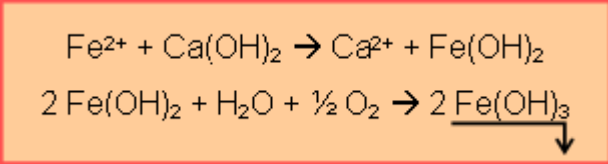
- ✓ Le ruissellement en nappe mince au contact de l'air.
- ✓ La pulvérisation de l'eau en atmosphère plus au moins oxygénée.
- ✓ La diffusion de gaz surpressés (air, oxygène ou air ozoné)

- ✓ Le barbotage avec de l'air au sein d'une masse catalytique (pouzzolane).

La réaction d'oxydation est d'autant plus rapide, que le pH est plus élevé et que l'eau est plus proche de la saturation en oxygène. Par contre la présence de matières organiques, ou de tout autre élément complexant, retarde la réaction, nécessitant alors un traitement complémentaire, consistant, soit en une injection d'un oxydant puissant, permanganate de potassium, ozone, soit en une coagulation si les précipités obtenus sont très fins, risquant de ce fait de ne pas être retenus au niveau de la filtration. Pour les cas difficiles, la filtration peut être du type bicouche.

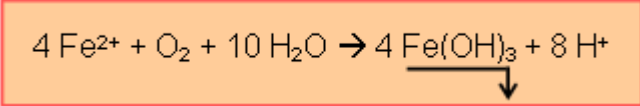
III-5.2 Traitement associé à une décarbonation :

Pour des eaux présentant un TAC notable, l'ion Fe^{2+} se présente essentiellement à l'état de bicarbonate. Si l'eau nécessite également un adoucissement partiel par décarbonation à la chaux, l'élévation du pH entraînera la précipitation du fer dissous.



III-5.3 L'oxydation biologique :

Certaines bactéries spécifiques (ferrobactéries), tirent leur énergie de l'oxydation du fer pour leur développement. Pour cela toutes les conditions doivent être réunies : teneur en oxygène, pH, température de l'eau, potentiel redox... Ces bactéries sont autotrophes, c'est à dire que leur source de carbone est minérale (HCO_3^- , CO_2).



Cette déferrisation est réalisée dans des filtres à sable, dont le média est colonisé par les souches bactériennes spécifiques du fer. Un apport d'oxygène, plus ou moins important en fonction du pH, est réalisé en amont du filtre, afin de favoriser le développement des bactéries, et en aval, pour revenir à un taux d'oxygène normal dans l'eau après consommation par les bactéries.

III- Conclusion générale :

Les résultats obtenus montrent dans la plupart des cas une conformité aux normes sauf pour quelques échantillons qui ont connus un excès en Fer.

Les perturbations enregistrées par l'appareil n'influent pas sur la qualité des résultats sachant qu'on arrive à corriger ces perturbations par différentes méthodes.

Notre stage a l'office national de l'eau potable bien qu'il soit de courte durée, il nous a été indiscutablement profitable, nous avons suivi avec intérêt les différentes étapes de la chaîne de traitement de l'eau, nous avons participé aux activités du laboratoire d'analyses microbiologiques et physico-chimiques.

Ce stage nous a donc permis d'enrichir nos connaissances théoriques par une fructueuse expérience pratique, il nous a aussi permis d'acquérir un esprit d'équipe, d'où l'intérêt et l'importance du stage de fin d'études dans l'accomplissement de la formation universitaire.