



Licence Es-Sciences et Techniques (LST)

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

PROJET DE FIN D'ETUDES

**Détermination du Mn et du Zn par
Spectrométrie d'Absorption Atomique**

Présenté par :

◆ KALI OUSSAMA

Encadré par :

- ◆ Mr DIOURI Salem (O.N.E.P)
- ◆ Pr BENTAMA Abdessalam

Soutenu Le 17 Juin 2010 devant le jury composé de:

- Pr BENTAMA Abdessalam
- Pr KANDRI RODI Youssef
- Pr SQALLI Oufae
- Pr BOUAYAD Abdessalam

Stage effectué à l'ONEP du 12/04//2010 à 10/06/10

Année Universitaire 2009 / 2010

Sommaire

Dédicace ;	1
Remerciement ;	2
Introduction :	3
Première Partie : Présentation de l'O.N.E.P	4
1- Historique de l'O.N.E.P :	5
2- Missions principales :	5
3- Directions régionales de l'O.N.E.P :	6
Deuxième Partie : Chaine de traitement d'eau	7
I. Le traitement de l'eau d'Oued	
Sebou :	7
A. Le prétraitement :	8
1. Le dégrillage :	8
2. Le dessablage ;	8
3. Le débouage :	9
B. Le traitement de l'eau brute :	9
1- La pré-chloration :	9
2- Coagulation et Flocculation :	9
3- La décantation :	10
4- La filtration ;	10
5- La désinfection :	11
II. Les analyses physico-chimiques :	11
A. Les Analyses Physiques :	11
1- Le pH :	11
Kali Oussama - 1 - TACCQ	11

2-	La conductivité :	12
3-	La turbidité :	12
B.	Les Analyses Chimiques :	13
1-	Alcanité :	13
a.	Titre alcalimétrique (TA) :	13
b.	Titre alcalimétrique complet (TAC) :	13
2-	L'oxydabilité au permanganate de potassium :	14
3-	La dureté de l'eau :	15
a.	La dureté totale :	15
b.	La dureté calcique :	15
4-	Dosage de l'oxygène dissous :	17

Troisième Partie : La Spectrométrie d'Absorption Atomique à flamme 19

I.	La Spectrométrie d'Absorption Atomique à flamme :	20
1-	Principe de base :...	20
2-	Domaine d'application :	20
3-	Description du spectrophotomètre à flamme :	20
a.	Lampe à cathode creuse :	21
b.	La flamme d'atomisation :	21
c.	Le nébuliseur :	22

d.	Le monochromateur :	22
e.	Le détecteur :	22
II.	Détermination du Mn et de Zn dans l'eau par SAA à flamme :	22
1-	Présence du Manganèse et de Zinc dans l'eau :	22
2-	Prélèvement et conservation :	23
3-	Conditions instrumentales :	23
4-	Procédure de contrôle et d'assurance qualité :	23
a.	Blanc de méthode :	23
b.	Duplicata :	24
c.	Ajout dosé :	24
d.	Matériaux de référence (MR) :	24
e.	Matériaux de référence certifiés (MRC) :	24
5-	Protocoles analytiques d'AAS à flamme :	25
a.	Préparation des étalons :	25
b.	Mode d'utilisation de l'appareil :	25
c.	Analyse avec mode d'absorbance :	26
i.	Traçage de la courbe d'étalonnage :	26
ii.	Résultats des échantillons :	27
d.	Interprétation :	29
6-	Techniques d'élimination envisageables pour le Mn :	30
	Conclusion :	32



Dédicace

Je dédie ce modeste travail en signe et de profonde affection à tous ceux qui m'ont soutenue et qui m'ont aidé à réaliser ce travail.

**À la source de tendresse, à celle qui a apporté la torche du sacrifice pour éclairer mon chemin, à celle qui a fortifié ma volonté, qui m'a consolidé, et qui lève mains à chaque prière pour me souhaiter la réussite et le bonheur ;
à ma douce mère,**

Celui qui a guidé mes pas, qui a fait de mon éducation sa principale préoccupation ; à mon père

À mes chères sœurs et mes chers frères.

À mes amis et à tous ceux qui m'aiment.

À tous mes collègues de la promotion.



Remerciement

Je tiens à exprimer ma gratitude à tous ceux qui ont contribué de près et de loin à l'élaboration de ce rapport et spécialement à **M^r BERKIA Mohamed** le Directeur régional de l'ONEP pour m'avoir donné l'opportunité d'effectuer mon stage dans une prestigieuse unité.

Je remercie **M^r S. DIOURI** Chef de Service Contrôle de Qualité pour sa sympathie et son sens d'écoute de m'avoir encadré et fournir tous les documents nécessaires.

Mes sincères remerciements vont également à mon encadrant **Pr A. BENTAMA** professeur à la faculté des sciences et techniques, pour son assistance permanente, sa disponibilité, ses encouragements et ses importants conseils et remarques prodigués tous au long de mon stage.

Je tiens à remercier les membres du jury **Pr O. SQALLI**, **Pr A. BOUAYAD** et **Pr Y. KANDRI RODI** d'avoir accepté d'évaluer mes travaux de recherche.

J'adresse aussi mes sincères remerciements à tous les personnels du laboratoire : **M^r Driss**, **M^r Rachid**, **M^r Fellah**, **M^{me} Fouzia** et **M^{me} Kaltoum** pour leur accueil chaleureux, leurs conseils judicieux et leur support permanent.

Mes remerciements également à tous ceux qui ont participé de près ou de loin au bon déroulement de ce stage.

Introduction

L'eau potable est un bien vital, c'est une ressource indispensable à la vie, l'hygiène et le développement; mais peut être un facteur de maladie si sa qualité est mauvaise.

Pour s'assurer de la qualité d'une eau il faut procéder au contrôle de façon efficace de ce produit.

Ce stage a été effectué à la station de traitement d'eau d'Oued Sebou. Son objectif est de connaître les différentes étapes de traitement de l'eau et de participer à différentes analyses réalisées au sein du laboratoire régional afin de contrôler le traitement et la potabilité de l'eau.

Ce mémoire comporte trois parties :

- ❖ Description de la station du prétraitement et du traitement de l'eau d'Oued Sebou.
- ❖ Présentation de quelques méthodes d'analyse de l'eau effectuées au sein du laboratoire.

- ❖ L'analyse quantitative du Manganèse et de Zinc dans l'eau par Spectrométrie d'Absorption Atomique à flamme.

Première Partie :

Présentation de l'O.N.E.P



1. Historique :

Créé en 1929 par Dahir sous le nom de REIP (Régie d'Exploitation Installation et Planification), puis REP (Régie d'Exploitation et Planification), et en fin sous le nom de l'ONEP en 1972.

L'Office National de l'Eau Potable est l'organisme gouvernemental qui assure l'essentiel de la gestion de la ressource en eau potable et de sa production au Maroc. C'est un établissement public à caractère industriel et commercial doté de la personnalité civile et de l'autonomie financière.

2. Missions principales :

- Planifier l'approvisionnement en eau potable du Royaume.
- Etudier de l'approvisionnement en eau potable et assurer la distribution pour le compte des communes qui le souhaitent.
- Contrôler la qualité des eaux produites, et distribuées des eaux susceptibles d'être utilisées pour l'alimentation humaine.
- Assister en matière de surveillance de la qualité de l'eau.
- Participer aux études, en liaison avec les ministères intéressés, des projets législatifs et réglementaires nécessaires à l'accomplissement de sa mission.

L'ONEP est le 1^{er} Producteur avec 750 millions m³ en 2006 couvrant les besoins de 96% de la population totale urbaine du Royaume.

L'ONEP est le 1^{er} Distributeur avec plus d'1 million de clients abonnés représentant :

- 456 villes et centres (5,6 millions d'habitants).
- le reste du Royaume est desservi par 13 régies municipales et 3 concessionnaires privés.

Outre les activités principales, on trouve d'autres activités particulières :

- Généralisation de l'eau potable.
- Formation et coopération.
- Sensibilisation.
- Dessalement et déminéralisation.
- Assainissement liquide.
- Amélioration de la qualité de l'eau.
- Gestion des bornes-fontaines.

3. Directions régionales de l'ONEP :

Identification de la Direction de Centre Nord - Fès (DR5)



Photo 1 : Station de traitement d'Oued Sebou

La Direction régionale du centre nord Fès a été créée en juillet 1979 dans le cadre de la décentralisation, elle a pour mission l'alimentation en eau potable des zones dépendantes de son territoire.

Les ressources utilisées par l'ONEP de Fès, pour la production de l'eau potable sont :

- Ressources souterraines : principalement les forages situés dans la plaine du Saïs.
- Ressources superficielles : les eaux d'Oued Sebou.
- Le complexe de production d'Oued Sebou comprend :
 - La station de prétraitement situé à Sebou : sa mise en œuvre remonte à 1989, le rôle de cette station est d'extraire l'eau brute et de diminuer le taux de matière en suspension jusqu'à une valeur inférieure à 2g/l, et de la refouler jusqu'à la station de traitement.
 - La station de traitement Ain Nokbi : édifié le 19 mars 1987, assure :

- 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.
- Le refoulement des eaux vers le réservoir Bab Hamra.

Dans le cadre du contrôle des eaux potables et selon la nature du point d'eau, le laboratoire régional de Fès procède aux 3 types d'analyses définis par la norme marocaine :

- **Analyses bactériologiques:**
- **Analyses de surveillance:**
- **Analyses physico-chimiques:**

Deuxième Partie :

Chaîne de traitement de l'eau



I. Le traitement de l'eau d'Oued Sebou :

A. Le prétraitement :

C'est un traitement préliminaire qui permet d'alléger les traitements ultérieurs à la station, le prétraitement est constitué par les trois opérations ci-après :

1. Dégrillage :

Première (véritable) étape dans le prétraitement : le dégrillage, qui consiste à retenir les matériaux encombrants susceptibles de provoquer le colmatage dans les différentes unités de l'installation et qui pourrait nuire à l'efficacité des traitements.

Donc l'eau passe à travers une grille qui retient les éléments les plus gros : chiffons, morceaux de bois, plastiques, etc....



Photo 2 : prise d'eau contenant une grille.

2. Relevage :

Le relevage permet le pompage de l'eau vers les déssableurs, cette opération est assurée par 3 vis d'Archimède : un moyen de relevage particulièrement efficace très fiable et robuste. Elle permet une régularité dans le débit d'alimentation de la station.



Photo 3: Vis d'Archimède

3. Dessablage :

Le dessablage est un prétraitement physique qui consiste à retenir les sables entraînés avec l'écoulement de l'eau.

Le dessablage concerne les particules de granulométrie supérieure à 200 μm , si la granulométrie est inférieure à 200 μm , on parle de débouillage.



Photo 4 : Dessaleur.

4. Débouillage :

C'est une opération de pré-décantation qui a pour but d'éliminer certaines matières en suspension (MES) (limons et sables fins).

Cette technique est utilisée quand la teneur en MES est supérieure à 2 g/l.



Photo 5 : Débourbeur.

B. Le traitement de l'eau brute :

Surveillée et protégée, l'eau brute, à l'état actuel, ne représente qu'une matière première, qui va être transformée, élaborée, pour devenir conforme aux normes définies par la réglementation.

Les caractéristiques des eaux brutes sont extrêmement variées. Il existe un certain nombre de procédés élémentaires destinés au traitement.

Le traitement complet de l'eau brute comprend généralement 5 étapes :

1. Pré-chloration :

La première étape du traitement est constituée par une pré-chloration de l'eau brute.

Cette opération a pour but :

- Oxyder le fer et le Manganèse contenus dans l'eau brute. (En général responsable de la couleur).
- Détruire les matières organiques. (Améliorer le goût et l'odeur de l'eau).
- Détruire les micro-organismes et inhibe la croissance des algues.

Le produit généralement utilisé est le chlore Cl_2 .

2. Coagulation et Flocculation :

La turbidité et la couleur d'une eau sont principalement causées par des particules dites « particules colloïdales », ces dernières peuvent rester en suspension dans l'eau durant une très longue période, elles peuvent même traverser un filtre très fin, par ailleurs puisque leur concentration est très stable, ces particules, n'ont pas tendance à s'accrocher les unes aux autres.

Pour les éliminer, on a recours aux procédés de coagulation et de flocculation qui sont au cœur du traitement de l'eau potable.

La coagulation :

La coagulation est un traitement visant à neutraliser les charges électrostatiques en surface des particules colloïdales. En effet, ces matières, en suspension, portent des charges généralement négatives induisant des forces de répulsion entre les particules.

La coagulation est un traitement produisant des floccs, décantant beaucoup plus rapidement que les particules individuelles.

Les coagulants les plus utilisés sont :

- Les sulfates d'alumine $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3, 18 \text{H}_2\text{O}$.
- Le chlorure ferrique FeCl_3 .
- Le sulfate ferreux FeSO_4 oxydé par le chlore.

La floculation :

Une fois cette étape accomplie, on injecte un flocculant ou adjuvant de floculation qui aura pour effet d'agglomérer tous les floccs formés.

Les flocculants les plus utilisés sont :

- Les polymères.
- L'alginate.

3. Décantation :

La décantation est une phase très importante de traitement de l'eau pour récupérer tous ou une grande partie des floccs.

Il existe de nombreux types de décanteurs, ceux utilisés à la station sont au nombre de six, chacun possède un débit à traiter de $900 \text{ m}^3/\text{h}$.

La décantation permet, aux floccs, de s'accumuler pour former la boue qui devra être régulièrement extraite. Plus de 95% des matières, en suspension, sont éliminées lors de cette étape.

L'eau sera ensuite acheminée vers les filtres qui enlèveront les plus petites particules qui ne seront pas sédimentées ou décantées.



Photo 6 : Décanteur

4. Filtration :

La filtration consiste à faire passer l'eau à travers un matériau poreux afin d'éliminer les matières en suspension restants.

Le type de filtration le plus répandu est la filtration sur sable.

L'eau à filtrer passe donc à travers le lit de sable et se débarrasse des floccs non éliminés par la décantation.

Ce traitement doit réduire la turbidité de l'eau à des valeurs inférieures ou égales à 0.5 NTU. (Unité de turbidité néphéométrique)



Photo 6 : Filtre à sable.

5. Désinfection :

A la fin du traitement, la désinfection permet de détruire ou d'éliminer les micro-organismes pathogènes, on utilise pour cela un désinfectant chimique tel que le chlore ou l'ozone, soit physique tel que les rayonnements ultraviolets.

La désinfection est donc, une étape très importante pour la potabilisation d'une eau.

L'eau est devenue potable et prête à être acheminée vers le réservoir de Bab El Hamra de la RADEEF.

II. Les Analyses Physico-chimiques :

A. Les analyses physiques :

Grâce à ces analyses on peut déterminer le pH ; la conductivité et la turbidité.

1. Le pH :

Le pH est un facteur important pour le traitement de l'eau, il donne une idée sur l'acidité ou la basicité d'une solution, il est déterminé par les quantités d'ions H^+ ou OH^- présente dans la solution.

La valeur du pH varie entre 1 et 14 : Au dessous de 7, la solution est considérée (comme) acide ; Au dessus de 7, la solution est considérée (comme) basique ; quand la valeur du pH est égale à 7 (les deux quantités de H^+ et OH^- sont égaux) dans ce cas la solution est dite neutre.

Au laboratoire Le pH est mesuré à l'aide d'un appareil appelé le pH-mètre,



$$PH = -\log [H^+]$$

- ***Mode opératoire :***

1. Étalonner l'appareil.
2. Mettre dans un bêcher une certaine quantité d'eau à analyser.

3. Placer l'électrode du pH-mètre dans l'eau.
4. Lire la valeur du pH.

NB : Le pH d'une eau potable doit être compris entre 6,5 et 8,5.

2. La conductivité :

La conductivité d'une eau est la conductance d'une colonne d'eau comprise entre deux électrodes métalliques de 1cm de surface et séparé l'une de l'autre de 1cm.

Elle donne une idée sur la composition chimique de l'eau puisqu'il traduit sa minéralisation totale, son unité est le microsimens / cm ($\mu\text{s}/\text{cm}$), sa valeur varie en fonction de la température elle permet de mesurer la quantité des sels dissous dans l'eau, elle est mesurée à l'aide d'un conductimètre.

On peut déterminer la qualité de l'eau selon sa conductivité :

- ♦ 50 à 400 $\mu\text{s}/\text{cm}$: qualité excellente.
- ♦ 400 à 750 $\mu\text{s}/\text{cm}$; bonne qualité.
- ♦ 750 à 1500 $\mu\text{s}/\text{cm}$; qualité médiocre mais eau utilisable.
- ♦ Une valeur supérieure à 1500 $\mu\text{s}/\text{cm}$: une minéralisation excessive.

• *Mode opératoire :*

1. Étalonner l'appareil.
2. Mettre dans un bêcher une quantité suffisante d'eau à analyser.
3. Bien rincer l'électrode du conductimètre avec l'eau distillée.
4. Plonger cette électrode dans l'échantillon.
5. Lire la valeur de la conductivité affichée.



3. La turbidité :

La turbidité d'une eau est due à la présence des matières en suspension finement divisées : Argiles, Limons, grains de Silice, Matières Organiques, etc....

L'appréciation de l'abondance de ces matières mesure son Degré de turbidité, celui-ci sera d'autant plus faible que le traitement de l'eau aura été plus efficace, il est recommandé d'effectuer la mesure de turbidité aussi rapidement que possible après le prélèvement.

La turbidité doit être ≤ 5 NTU (unité de turbidité néphelométrique)

• *Mode opératoire :*

1. Étalonner l'appareil.
2. Remplir le tube avec l'eau à analyser.
3. Lire la valeur de la turbidité affichée.



B. Les Analyses chimiques :

1. Alcanité :

a. Titre alcalimétrique (TA) :

- *Principe :*

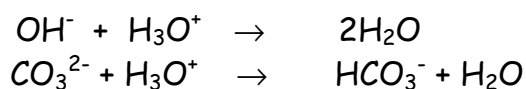
Le TA correspond à la neutralisation des ions hydroxydes OH^- et à la transformation de la moitié des ions carbonates en hydrogénocarbonates (HCO_3^-) par un acide fort.

- *Mode opératoire :*

On prélève 100 ml d'échantillon dans un Erlenmeyer de 250 ml, on ajoute deux gouttes de phénophtaléine (zone de virage de 8.3 à 10), dont deux manifestations peuvent se présenter, soit :

- Une coloration rose, qui signifie que le TA est différent de 0, ce qui nécessite un dosage par HCl (N/10) .On verse goutte à goutte jusqu'à la décoloration et on note le volume versé V.
- Pas de coloration rose, signifie que le TA est égal à 0, donc PH de l'eau est inférieur à 8.3.

Les réactions mises en jeu sont :



$$\text{TA} = 1/2 [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{OH}^-]$$

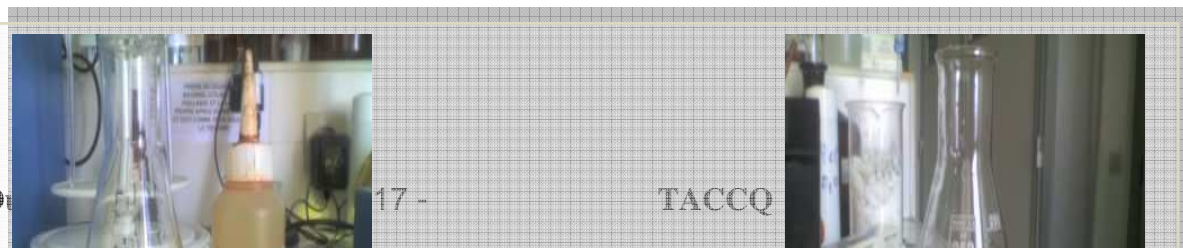
b. Titre Alcalimétrique complet (TAC) :

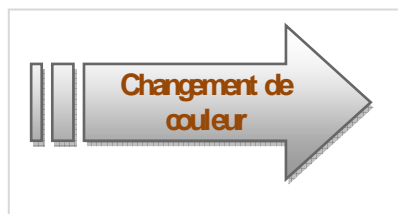
- *Principe :*

Le titre alcalimétrique complet (TAC) correspond à la neutralisation par un acide fort des ions hydroxydes, carbonates et hydrogénocarbonates.

- *Mode opératoire :*

Pour déterminer le TAC, on utilise l'hélianthine (avec une zone de virage de 3.3 à 4.6), qu'on ajoute à 100 ml d'échantillon pour donner une coloration jaune, ce qui nécessite un dosage par HCl, on ajoute un volume V' d'acide chlorhydrique à l'aide d'une burette, tout on agitant, après chaque goutte versé, jusqu'à l'apparition d'une coloration jaune orangée.

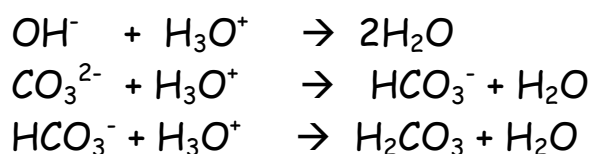




Après ajout de l'hélianthine
sur l'échantillon

Après dosage par
HCl 0.1 N

Les réactions mises en jeu sont :



$$\text{TAC} = [\text{OH}^-] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}]$$

- *Expression des résultats :*

$$\text{TAC} = \text{Tb meq/l}$$

2. L'oxydabilité au permanganate de potassium :

L'indice de permanganate d'une eau correspond à la quantité d'oxygène exprimée en mg/l cédée par l'ion permanganate et consommée par les matières oxydables contenues dans un litre d'eau.

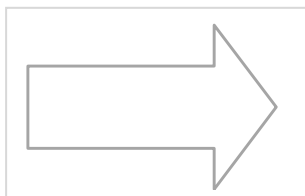
- *Principe :*

L'oxydabilité consiste à oxyder les matières oxydables contenues dans l'échantillon par un excès de permanganate de potassium en milieu acide et à ébullition pendant 13 min.

L'addition de l'acide oxalique permet la réduction de permanganate de potassium. On procède à un titrage en retour par le permanganate de potassium.

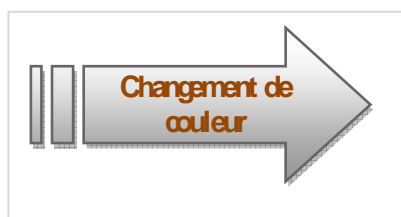
- *Mode opératoire :*





100 ml de l'eau à analyser
+ 2 ml de H₂SO₄
+10 ml de KMnO₄ (N/100).

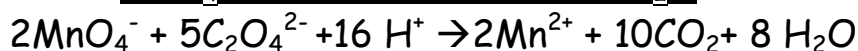
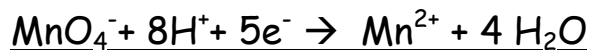
On porte le mélange à ébullition dans un bain marie pendant 13 min.



On ajoute 1 ml de l'acide Oxalique (0,05M)

on effectue un dosage en retour par KMnO₄

Les réactions mises en jeu sont :



la réaction globale du dosage en milieu sulfurique s'écrira :



- *Expression des résultats :*

$$\text{Oxydabilité} = Tb \times 0,8 \text{ (mg/l)}$$

Tb : Volume versé de KMnO₄.

3. La dureté de l'eau :

- *Principe :*

Le calcium et le magnésium présents dans l'eau sont complexés par l'EDTA. Le noir d'ériochrome 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. L'acide calcone carboxylique est utilisé comme indicateur pour le dosage du calcium. Le magnésium est précipité lors du dosage sous forme d'hydroxyde de magnésium et n'interfère pas.

a. La dureté totale :

La dureté totale d'une eau est la concentration totale en ions calcium, magnésium et autres cations bivalents.

• *Mode opératoire :*

**100 ml de l'échantillon à analyser
+ 5 ml d'une solution tampon.**

**+ une pincé de l'indicateur coloré
: noir d'ériochrome.**

**Dosage par la solution
d'EDTA à 0,02 mol/l
jusqu'à l'obtention de
la coloration bleue.**

Les réactions mises en jeu sont :

• *Expression des résultats :*

$$T_H = T_b \times 0.4 \text{ (meq/l)}$$

b. La dureté calcique :

La dureté calcique d'une eau est la concentration en ions calcium.

• *Mode opératoire :*

**100 ml de l'échantillon à analyser
+ 5 ml d'une solution tampon.**

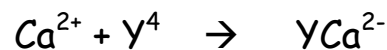
**+ une pincé de l'indicateur coloré
: noir d'ériochrome.**

100 ml de l'échantillon à analyser
+5 ml d'une solution tampon (NaOH)

+ une pincé de l'indicateur
coloré calcon

Dosage par la solution
d'EDTA à 0,02 mol/l
jusqu'à l'obtention de
la coloration bleue.

La réaction mise en jeu est :



• *Expression des résultats :*

$$T_{\text{ca}} = T_{\text{b}} \times 8 \text{ (mg/l)}$$

4. Dosage de l'oxygène dissous :

L'eau contient une certaine quantité d'oxygène s'appelle l'oxygène dissous provenant soit :

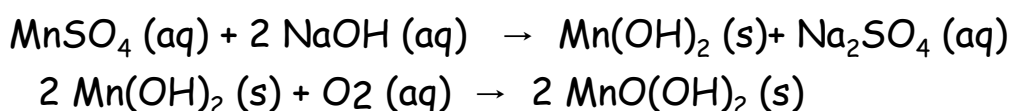
- D'un contact air- surface d'eau.
- D'une aération.
- Par les végétaux chlorophylliens.

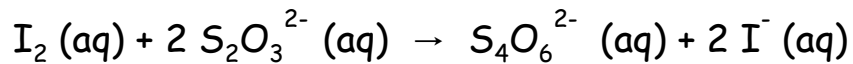
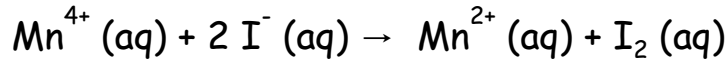
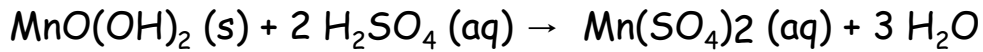
• *Principe :*

L'oxygène dissous réagit avec l'hydroxyde de manganèse (II) formé par l'addition de sulfate de manganèse et de l'iodure alcalin (KI+NaOH). L'hydroxyde de manganèse ($\text{MnO}(\text{OH})_2$) formé, permet après acidification d'oxyder l'iodure de potassium préalablement introduit avec libération d'une quantité équivalente d'iode.

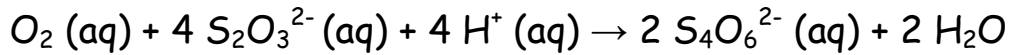
L'iode ainsi libéré est dosé à l'aide d'une solution de thiosulfate de sodium ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$).

Les réactions mises en jeu sont :





L'addition de toutes ces réactions, nous donne l'équation globale suivante :



• *Mode opératoire :*

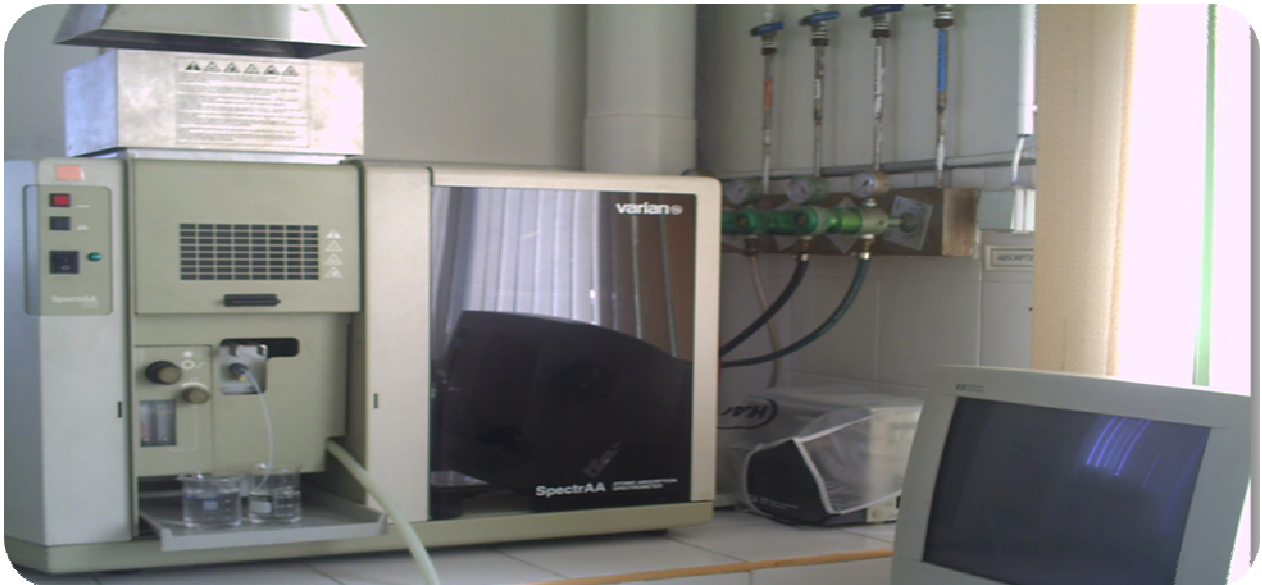
<p>250 ml de l'échantillon (Sans bulles d'air)+2ml de MnSO_4</p>		<p>2 ml de l'iodure alcalin (KI, NaOH).</p>
<p>2ml de l'acide sulfurique concentré</p>		<p>100 ml de la solution obtenue seront dosés par $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (N/50) jusqu'à la décoloration.</p>

• *Expression des résultats:*

$$[\text{O}_2] \text{ dissous} = \text{Tb} \times 1,6 \text{ mg d'O}_2/\text{l}$$

Troisième Partie :

La Spectrométrie d'Absorption Atomique



I. La spectrométrie d'absorption atomique à flamme :

1. Principe de base :

L'absorption atomique est une méthode analytique de détermination d'éléments basée sur l'absorption des radiations par les atomes libres, elle permet l'analyse quantitative d'éléments métalliques. Au cours de ce processus, l'atome passe du niveau énergétique fondamental à un autre plus élevé résultant de l'excitation par des photons ; c.à.d. l'irradiation par une source lumineuse d'une fréquence déterminée.

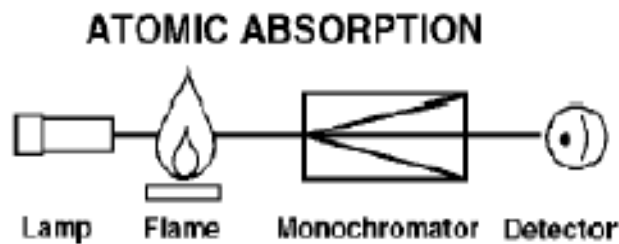
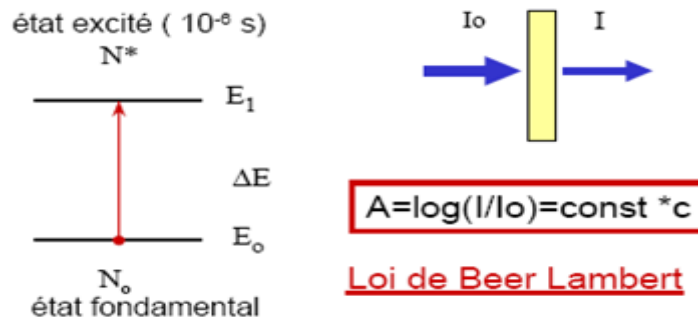


Figure 1 : principe de l'absorption

2. Domaine d'application :

Cette méthode s'applique à la détermination des éléments métalliques dans les eaux potables, surfaces, souterraines, usées et les effluents.

Le domaine d'application se situe entre 0 et 1 mg/l, pour une limite supérieure au domaine d'application, une dilution de l'échantillon est nécessaire.

3. Description du spectrophotomètre à flamme :

Les constituants essentiels d'un appareil de S.A.A sont :

- un générateur de photons (G) ;
- Une cellule d'absorption et d'atomisation (C) (un nébuliseur et un bruleur) ;
- Un monochromateur (M) ;
- Un détecteur (D) ;
- Un amplificateur (A) ;
- Un enregistreur (E) ;

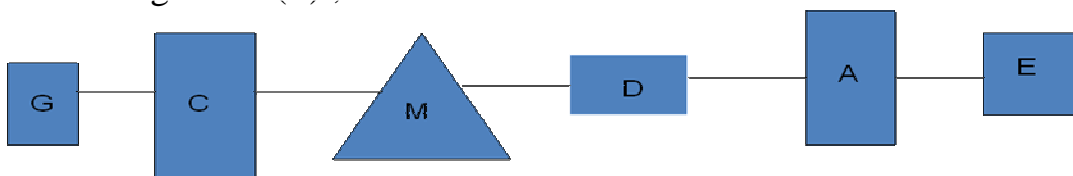


Figure 2 : Schéma simplifié d'un spectromètre d'absorption

a. la source des raies atomiques :

a. Lampe à cathode creuse :

La lampe à cathode creuse est constituée par une enveloppe de verre scellé sous vide 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) sous une pression de quelques mmHg.

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

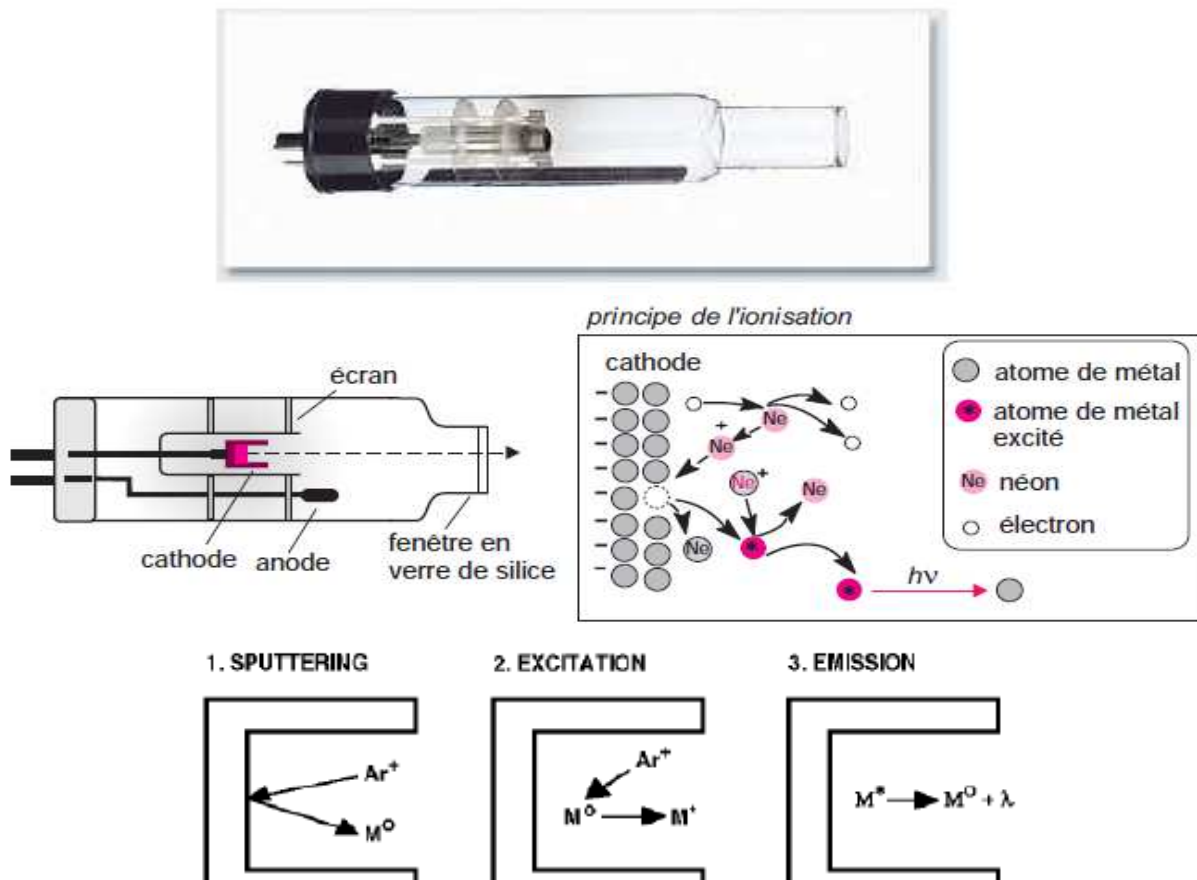


Figure 3 : Schéma de principe et photographie d'une lampe à cathode creuse

b. La flamme d'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.

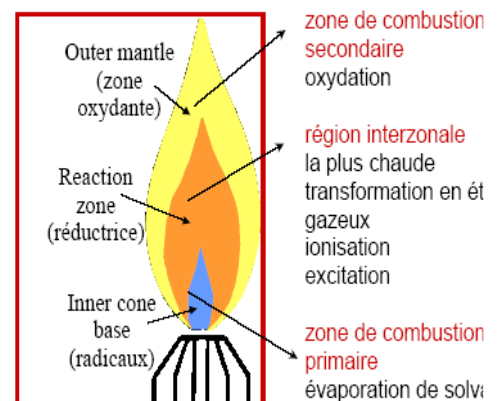


Figure 4 : Structure et réactivité d'une flamme

c. Le nébuliseur :

L'échantillon à analyser est en solution. Celle-ci est aspirée au moyen d'un capillaire par le nébuliseur. A l'orifice du nébuliseur, 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 gouttes. Cet aérosol pénètre alors dans la chambre de nébulisation dont le rôle est de faire éclater les gouttes et éliminer les plus grosses. Ce brouillard homogène pénètre alors dans le brûleur.

d. Le monochromateur :

Le monochromateur sert à sélectionner une bande étroite de longueur d'onde au centre de laquelle se trouve la raie d'absorption de travail.

e. Le détecteur :

Le détecteur est un dispositif permettant la détection de photons. Il mesure l'intensité transmise I .

$$A = \log (I_0 / I)$$

I : intensité après absorption par les atomes.

I_0 : intensité initiale de la source lumineuse.

III. Détermination du Mn et de Zn dans l'eau par SAA à flamme :

Une eau est définie potable suite à des normes qui ont été établies, qui fixent des teneurs limites de certain nombre de substances susceptible d'être présent dans l'eau.

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

Parmi ces éléments on trouve le Mn et le Zn, qu'on va traiter leur présence dans l'eau.

1. Présence du Manganèse et de Zinc dans l'eau:

Le manganèse (Mn) est présent dans l'eau, à des valences différentes (II, III et IV), à l'état soluble ou en suspension ou sous forme de complexes ; sa solubilité dépend du pH, de l'oxygène dissous, de la présence d'agents complexant. Il provient d'origines diverses : nature des terrains traversés, composition minéralogique de la roche encaissante. Sa détermination est importante pour la géochimie des eaux.

La présence de manganèse est gênante, car elle donne à l'eau une couleur noirâtre, provoque des dépôts d'hydroxyde, confère un goût métallique désagréable et tache le linge, même si le manganèse ne pose pas de risques sérieux pour la santé, sa présence

peut indiquer que l'eau est de mauvaise qualité et peut être révélateur de l'existence d'autres problèmes susceptibles d'avoir des effets nocifs pour la santé.

Pour l'eau destinée à la consommation l'O.M.S recommande une valeur $< 0.5\text{mg/l}$.

Le zinc (Zn) est un métal que l'on trouve normalement en petites quantités dans la nature. Les principales sources de ce métal, dans l'eau potable sont artificielles.

L'eau est contaminée à partir des sources suivantes :

- ✓ Mines.
- ✓ Fonderies (plomb et zinc).
- ✓ Production de fer.
- ✓ Combustion de charbon.
- ✓ Élimination des déchets dangereux.

Le zinc est un élément indispensable considéré en général comme étant non toxique; cependant, une exposition à des concentrations très élevées peut causer des nausées et des diarrhées.

Selon les recommandations pour la qualité de l'eau potable, l'objectif esthétique (OE) pour le zinc est $\leq 3\text{mg/l}$.

2. Prélèvement et conservation:

Le prélèvement d'un échantillon dans une bouteille de 250 ml, acidifié à $\text{pH} \leq 2$ en ajoutant 1 ml d'acide nitrique concentré pour 100 ml d'échantillon. Le délai de conservation entre le prélèvement et l'analyse ne doit pas excéder 6 mois.

3. Conditions instrumentales :

Le spectrophotomètre d'absorption atomique à flamme est un appareil **Varian**, et le modèle du spectre est AA220. L'appareil est réglé en respectant les conditions suivantes :

Flamme Air – Acétylène (2500°C environ) :

Paramètre	(nm)	Fente s	Courbes (mg/l)	Position	Gain %	MR	0.2 Abs pour
Mn	279,5	0,2	0,2-0,4-0,6-0,8	1	58	0,05	1mg/l
Zn	213,9	1	0,2-0,4-0,6-0,8	2	34	0,1	0,3mg/l

Tableaux des réglages

4. Procédure de contrôle et de l'assurance qualité :

a. Blanc de méthode :

C'est un composé d'eau ne contenant pas d'analyte, de volume équivalent aux échantillons analysés et qui a subi toutes les étapes du processus analytique des échantillons. Selon les méthodes, le blanc est analysé au début, au milieu ou à la fin d'une séquence d'échantillonnage, ou suite à un ajout dosé. La verrerie doit être choisie

aléatoirement et les produits réactifs doivent être utilisés dans les mêmes proportions que pour les échantillons. L'analyse du blanc permet de quantifier le niveau de contamination introduite par le laboratoire au cours de la manipulation et de l'analyse des échantillons.

b. Duplicata :

Ce sont deux parties aliquotes distinctes, obtenues à partir d'un même échantillon. Les résultats d'analyse du duplicata donnent une indication précise de la méthode d'analyse en considérant l'effet de la matrice des échantillons.

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

X1 : Concentration de l'échantillon
X2 : Concentration du duplicata

$$ER(\%) = \frac{X_1 - X_2}{\frac{X_2 + X_1}{2}} \times 100$$

c. Ajout dosé :

C'est un échantillon inconnu, choisi au hasard dans lequel une quantité connue d'une ou plusieurs substances chimiques recherchées ont été ajoutées. Un analyte donné peut se comporter d'une façon différente vis-à-vis de l'instrument de mesure, selon les constituants qui l'entourent (effet de matrice). Ainsi, la comparaison du signal donné par une solution d'inconnue à ceux donnés par des solutions étalons, pourra être faussée. La façon de remédier au problème consiste à ajouter les substances de référence directement dans la solution inconnue ; c'est la méthode d'ajout dosé. Le signal donné par l'inconnu seul, est d'abord mesuré ; On ajoute ensuite une quantité de substance de référence et on mesure le nouveau signal donné par l'inconnu plus l'étalon.

REC(%) ; Récupération de l'ajout dosé
X1 ; la concentration mesurée de l'échantillon non fortifié
X2 ; la concentration mesurée de l'ajout dosé
Xaj ; la concentration réelle de l'ajout

$$REC(\%) = \frac{X_1 - X_2}{X_{aj}} \times 100$$

d. Matériaux de référence (MR):

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

ER (%) ; erreur relative exprimée en %
Xth ; la concentration théorique du MR
Xexp ; la concentration mesurée du MR

$$ER(\%) = \frac{X_{th} - X_{exp}}{X_{exp}} \times 100$$

e. Matériaux de référence certifiés (MRC):

Les matériaux de référence certifiés sont des matériaux qui sont certifiés par une procédure, qui est validée, délivrée par un organisme autorisé par une attestation de certification.

5. Protocoles analytiques de l'SAA à flamme :

a. Préparation des étalons :

i. Solution étalon pour analyse de Mn et Zn :

On procède de la même façon pour préparer les standards des deux éléments : Dans une fiole de 1L on verse 100 ml d'eau déminéralisée, puis on introduit à l'aide d'une pipette les solutions étalon suivantes, puis on jauge avec d'eau déminéralisée.

<i>Elément</i>	<i>Con int mg/l</i>	<i>Vol pipeter</i>	<i>Con final mg/l</i>
Mn et Zn	1000	0,2	0,2
Mn et Zn	1000	0,4	0,4
Mn et Zn	1000	0,6	0,6
Mn et Zn	1000	0,8	0,8
Mn et Zn	1000	1	1

ii. Solution pour l'ajout dose des échantillons (A):

Le même protocole de préparation précédent, on prépare seulement 100ml de la solution :

<i>Elément</i>	<i>Con int mg/l</i>	<i>Vol pipeter</i>	<i>Con final mg/l</i>
Mn	1000	0,5	5
Zn	1000	1	10

iii. Solution de contrôle (MRA) :

<i>Elément</i>	<i>Con int mg/l</i>	<i>Vol pipeter</i>	<i>Con final mg/l</i>
Mn	1000	0,05	0,05
Zn	1000	0,1	0,1

b. Mode d'utilisation de l'appareil :

i. Réglage de gaz :

On ouvre les bouteilles de gaz **Air** et **Acétylène** (CH_2CH_2)

La pression au niveau de la bouteille d'Acétylène est réglée pour une pression de **2bar**.

ii. Utilisation de l'appareil :

1. Allumage : appuyé sur le bouton (**power**) ;
2. Choisir la lampe de l'élément à doser et la mettre en place ;
3. Alimenter la lampe par l'intensité de courant recommandé (Mn et Zn à 5mA) ;
1. Régler la longueur d'onde de l'élément à doser ;
2. Choisir la fente de l'élément à doser : pour le Mn elle est de 0,2 et pour le Zn 1 ;
3. Optimisation du signal ;
4. Allumage de la flamme ;

c. Analyse avec mode d'absorbance :

i. Traçage de la courbe d'étalonnage :

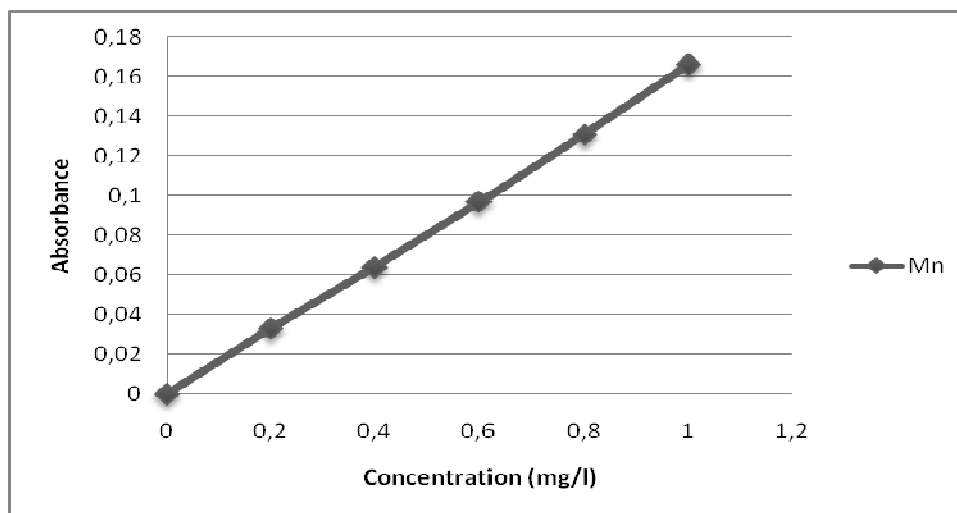
❖ Courbe d'étalonnage du Manganèse :

Les résultats pour l'étalonnage dans le cas du Manganèse (Mn) sont mentionnés dans le tableau ci-dessous.

<i>Standards</i>	<i>Concentration du Mn en mg/l</i>	<i>Absorbance</i>
Cal zéro	0	0
Stand 1	0,2	0,0333
Stand 2	0,4	0,0647
Stand 3	0,6	0,0979
Stand 4	0,8	0,1317
Stand 5	1	0,1664

Variation de l'absorbance du Mn en fonction de sa concentration

Courbe d'étalonnage du Mn



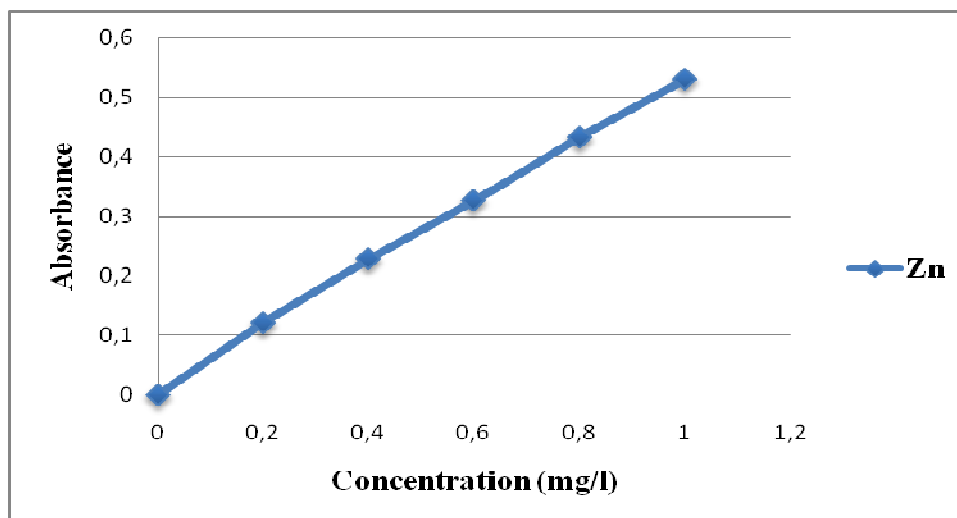
❖ Courbe d'étalonnage de zinc :

Les résultats pour l'étalonnage dans le cas de Zinc (Zn) sont mentionnés dans le tableau ci-dessous.

<i>Standards</i>	<i>Concentration du Zn en mg/l</i>	<i>Absorbance</i>
Cal zéro	0	0
Stand 1	0,2	0,1211
Stand 2	0,4	0,2285
Stand 3	0,6	0,3261
Stand 4	0,8	0,4331
Stand 5	1	0,5301

Variation de l'absorbance du Zn en fonction de sa concentration

Courbe d'étalonnage de Zn



Toutes les courbes d'étalonnage sont linéaires donc toute détermination de concentration à partir de l'intensité du pic sera précise « La méthode est bien linéaire ».

ii. Résultats des échantillons :

A partir des courbes d'étalonnages et par spectroscopie d'absorption atomique à flamme, les teneurs en éléments de l'échantillon sont donnés directement par le logiciel associé au spectromètre d'absorption atomique à flamme :

On prépare premièrement une série d'analyse constituée de 20 échantillons .cette série débute par un blanc suivi d'un MR, du premier échantillon, son duplicata et l'ajout dosé.

Après vérification des différents ER% on continue notre série.

Vérification : MR : $ER \leq 20\%$, Dup : $ER \leq 20\%$ et AjD : $80\% < REC < 120\%$

<i>Echantillon</i>	<i>Concentration du Mn en mg/l</i>	<i>Concentration du Zn en mg/l</i>
Blanc	0,000	0,000
MR	0,047	0,1056
Echant 1	0,003	0,0554
Echant 1 Dup	0,003	0,0530
Echant 1 Aj.D	0,048	0,1555
Echant 2	0,017	0,0129
Echant 3	0,007	0,0127
Echant 4	0,019	0,0498

Echant 5	0,006	0,0043
Echant 6	0,004	0,0004
Echant 7	0,007	0,0063
Echant 8	0,011	0,0303
Echant 9	0,389	0,0437
Echant 10	0,037	0,0055
Echant 11	0,002	0,0129
Echant 12	0,001	0,0030
Echant 13	0,018	0,0019
Echant 15	0,155	0,0088
Echant 16	0,014	0,0069
Echant 17	0,015	0,0022
Echant 18	0,014	0,0375
Echant 19	0,014	0,0014
Echant 20	0,0069	0,0394
Stand 3	0,573	0,5801

Teneurs en Manganèse et de Zinc dans les différents échantillons à partir

d. Interprétation : de la courbe d'étalonnage

les résultats obtenue par spectrométrie d'absorption atomique à flamme pour les échantillons d'eau de la région de Fès, présente des teneur en Mn varie entre 0.12 mg/l comme valeur minimale et 0.389 mg/l comme valeur maximale, cette dernière présent un excès mais il ne dépasse pas la valeur recommandée par l'OMS ≤ 0.5 mg/l ; ce qui explique que la présence de ce métal est assez forte dans le milieu de prélèvement.

Et des teneur en Zn dans l'eau très légère et ne dépasse pas la valeur recommandée par l'OMS.

Calcul des erreurs relatives des solutions étalons :

i. Matériaux de référence (MR):

Calcul de l'écart ;
$$ER(\%) = \frac{X_{th} - X_{exp}}{X_{exp}} \times 100$$

D'après le calcul on trouve que :

Pour le Mn :

$$ER(\%) = \frac{X_{th} - X_{exp}}{X_{exp}} \times 100 = \frac{0,05 - 0,047}{0,047} \times 100 = 6,3 \% < 20$$

Donc le MR est validé.

Pour le Zn :

$$ER(\%) = \frac{X_{th} - X_{exp}}{X_{exp}} \times 100 = \frac{0,1 - 0,105}{0,105} \times 100 = 4,7 \% < 20$$

Donc le MR est validé.

ii. Duplicata :

On a :
$$ER(\%) = \frac{X_1 - X_2}{(X_2 + X_1)/2} \times 100$$

D'après le calcul on trouve que ;

Pour le Mn :

$$ER(\%) = \frac{X_1 - X_2}{(X_2 + X_1)/2} \times 100 = \frac{0,003 - 0,003}{(0,003 + 0,003)/2} \times 100 = 0 \%$$

Donc le Duplicata est validé.

Pour le Zn :

$$ER(\%) = \frac{X_1 - X_2}{(X_2 + X_1)/2} \times 100 = \frac{0,055 - 0,053}{(0,055 + 0,053)/2} \times 100 = 3,7 \%$$

Donc le Duplicata est validé.

iii. L'ajout dose ;

On a :
$$REC(\%) = \frac{X_1 - X_2}{X_{aj}} \times 100$$

Pour le Mn :

$$REC(\%) = \frac{X_1 - X_2}{X_{aj}} \times 100 = \frac{0,048 - 0,003}{0,05} = 90\%$$

Donc l'ajout dosé est aussi validé puisque : $80\% < 90\% < 120\%$

Pour le Zn :

$$REC(\%) = \frac{X1 - X2}{Xaj} \times 100 = \frac{0,1555 - 0,0554}{0,1} = 100,1\%$$

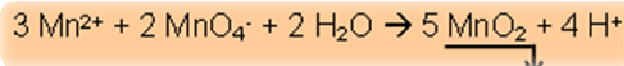
Donc l'ajout dosé est validé puisque : $80\% < 100,1\% < 120\%$

6. Techniques d'élimination envisageable pour le Mn :

Si les analyses confirment que la concentration de manganèse est supérieure à 0,5 mg/L, plusieurs techniques d'élimination existent :

Oxydation chimique par le permanganate de potassium :

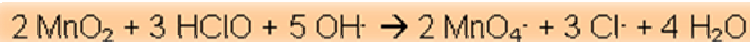
L'oxydation du manganèse par l'air n'est pas possible car la réaction est très lente. On doit recourir à un oxydant plus puissant, comme le permanganate de potassium (KMnO₄). Le dioxyde de manganèse formé suivant la réaction ci-contre, est insoluble.



Une partie de l'oxyde de manganèse se fixe sur le sable, et sert ensuite de catalyseur à la réaction d'oxydation du manganèse, ce qui permet de diminuer la dose de permanganate à injecter. La dose de permanganate de potassium ne doit pas être introduite en excès, car cela entraînerait la coloration rose de l'eau.

Oxydation catalytique sur dioxyde de manganèse naturel :

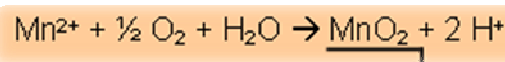
Le dioxyde de manganèse naturel est un produit agréé pour l'utilisation du traitement des eaux destinées à la consommation humaine. Du chlore injecté en amont du filtre, oxyde le dioxyde de manganèse en permanganate.



Le permanganate oxyde à son tour le manganèse, et le dioxyde de manganèse ainsi formé se dépose sur le média.

Démanganisation biologique :

La présence de manganèse dans l'eau, associée à des conditions favorables au développement des bactéries (teneur en oxygène, pH, température de l'eau, potentiel redox...), permet le développement des bactéries spécifiques tirant leur énergie de la réaction d'oxydation du manganèse, ci-dessous.



Les principales bactéries utilisant le manganèse sont hétérotrophes, c'est-à-dire que leur source de carbone est organique.

Afin d'obtenir des conditions idéales au développement bactérien, on injecte de l'air (50 à 90% de la saturation) en amont du filtre à sable, le média servant de support au

développement bactérien. Ces microorganismes consommant de l'oxygène, il est donc nécessaire de réinjecter de l'air en aval du filtre.

Conclusion

Dans le cadre d'une production d'une eau saine, ne contenant aucun micro-organisme, ni bactérie ni virus et respectant toute les normes de chaque élément constituant de l'eau, un système de contrôle et de surveillance

quotidienne de la qualité des eaux est restaurée en accord avec les normes marocaines et celle de l'OMS.

A la fin de ce stage, il s'est avéré que cette période au sein de l'ONEP était une enrichissante expérience professionnelle et humaine, qui m'a permis d'améliorer mes connaissances et d'acquérir des nouvelles notions sur l'eau, de connaître les procédés de traitement utilisés dans la station. Ainsi toutes les analyses de contrôle qualité de l'eau surtout en ce qui concerne son traitement par la méthode de Spectrométrie d'Absorption atomique qui est un outil privilégié qui est basée sur élément unique.