

06/A14

148 x 3
THÈSE

Présentée à l'université de Annaba
pour obtenir le grade de magister
en chimie analytique

Mag./ch./0003

Par

CHOUR LOUHI

THEME

Analyse par spectrométrie d'absorption
atomique de 10 métaux présents dans les eaux
usées de l'usine sidérurgique d'El-Hadjer

(Annaba)

SOUS TENUE LE 24 JUIN 1989 DEVANT LE JURY

Président

M. Bouche

R. MAACHI, Dr. (USA)

Assesseurs

M. Bouche

E. KLOCZKO, Dr. (USA)

M. Bouche

D. MESSADI, Dr. (USA)

M. Bouche

N.V. HUYEN, Dr. (USA)

Examinateur

M. Bouche

L. TROUHI, Dr. (USA)

06/A 10

TABLE DES MATIÈRES

CHAPITRE I - INTRODUCTION GÉNÉRALE

Première partie - Recherches expérimentales

11. 1. La pollution de l'air par la sidérurgie

11. 2. Le haut fourneau

11. 3. L'aciérie

11. 4. La cokerie

11. 5. Le laminoir à chaud

11. 6. Le laminoir à froid

11. 7. Station de traitement des effluents gazeux
du laminoir à froid (installation Kawanishi)

CHAPITRE II - ETUDE THÉORIQUE

1. Méthodes de dosage des polluants dans les effluents

11. 1. Analyse par absorption atomique

11. 2. Théorie de la spectroscopie d'absorption atomique

11. 3. Description de l'appareillage

11. 4. Étude bibliographique : possibilités et limites
de la méthode

CHAPITRE III - CONCLUSION EXPÉRIMENTALE

Première partie - Recherches expérimentales

1. Luban² 1969

1. 1. Références bibliographiques

1. 2. Références bibliographiques

1. 3. Références bibliographiques

Deuxième partie - Résultats expérimentaux

A - ANALYSE DES EAUX USEES DU LEMBALE.

I. Dosage des éléments majeurs	1
I.1. Dosage du calcium	1
I.2. Dosage du magnésium	4
I.3. Dosage du potassium	21
I.4. Dosage du sodium	21
I.5. Dosage du fer total	5
I.6. Résumé des résultats expérimentaux	31
II. Dosage des éléments mineurs	31
II.1. Dosage du chrome total	3
II.2. Dosage du manganèse	5
II.3. Dosage du cuivre	11
II.4. Dosage du nickel	11
II.5. Dosage du Zn	11
II.6. Dosage du molybdène	6
II.6.1. Par élément air - $\text{C}_2 \text{H}_2$	10
II.6.2. Par élément $\text{H}_2\text{O} - \text{C}_2 \text{H}_2$	10
II.7. Dosage du plomb	10
II.7.1. sans précipitation	10
II.7.2. Après extraction liquide	10
II.8. Dosage du cadmium	10
II.9. Résumé des résultats expérimentaux	10

B - ANALYSE DES EAUX BRUTES ET DES EAUX USEES DE LA COCHIN.

I. Analyse des eaux brutes de la Cochin	1
II. Analyse des eaux brutes d'alimentation	1
III. Analyse des eaux brutes d'alimentation	1
IV. Analyse des eaux brutes d'alimentation	1
V. Analyse des eaux brutes d'alimentation	1
VI. Analyse des eaux brutes d'alimentation	1
VII. Analyse des eaux brutes d'alimentation	1
VIII. Analyse des eaux brutes d'alimentation	1
IX. Analyse des eaux brutes d'alimentation	1
X. Analyse des eaux brutes d'alimentation	1
XI. Analyse des eaux brutes d'alimentation	1
XII. Analyse des eaux brutes d'alimentation	1
XIII. Analyse des eaux brutes d'alimentation	1
XIV. Analyse des eaux brutes d'alimentation	1
XV. Analyse des eaux brutes d'alimentation	1
XVI. Analyse des eaux brutes d'alimentation	1
XVII. Analyse des eaux brutes d'alimentation	1
XVIII. Analyse des eaux brutes d'alimentation	1
XIX. Analyse des eaux brutes d'alimentation	1
XX. Analyse des eaux brutes d'alimentation	1
XXI. Analyse des eaux brutes d'alimentation	1
XXII. Analyse des eaux brutes d'alimentation	1
XXIII. Analyse des eaux brutes d'alimentation	1
XXIV. Analyse des eaux brutes d'alimentation	1
XXV. Analyse des eaux brutes d'alimentation	1
XXVI. Analyse des eaux brutes d'alimentation	1
XXVII. Analyse des eaux brutes d'alimentation	1
XXVIII. Analyse des eaux brutes d'alimentation	1
XXIX. Analyse des eaux brutes d'alimentation	1
XXX. Analyse des eaux brutes d'alimentation	1
XXXI. Analyse des eaux brutes d'alimentation	1
XXXII. Analyse des eaux brutes d'alimentation	1
XXXIII. Analyse des eaux brutes d'alimentation	1
XXXIV. Analyse des eaux brutes d'alimentation	1
XXXV. Analyse des eaux brutes d'alimentation	1
XXXVI. Analyse des eaux brutes d'alimentation	1
XXXVII. Analyse des eaux brutes d'alimentation	1
XXXVIII. Analyse des eaux brutes d'alimentation	1
XXXIX. Analyse des eaux brutes d'alimentation	1
XXXX. Analyse des eaux brutes d'alimentation	1
XXXXI. Analyse des eaux brutes d'alimentation	1
XXXXII. Analyse des eaux brutes d'alimentation	1
XXXXIII. Analyse des eaux brutes d'alimentation	1
XXXXIV. Analyse des eaux brutes d'alimentation	1
XXXXV. Analyse des eaux brutes d'alimentation	1
XXXXVI. Analyse des eaux brutes d'alimentation	1
XXXXVII. Analyse des eaux brutes d'alimentation	1
XXXXVIII. Analyse des eaux brutes d'alimentation	1
XXXXIX. Analyse des eaux brutes d'alimentation	1
XXXXX. Analyse des eaux brutes d'alimentation	1

INTRODUCTION

Le développement et la concentration de pôles industriels autour de nos villes a entraîné des phénomènes graves. Incontestablement il y a une trentaine d'années en Algérie : pollution des milieux physiques, pollution de microclimats etc.,

Mais surtout dans les eaux de surface contaminées, pour l'être vivant. Les éléments vitaux sont le fait de l'altération. La lutte contre la pollution de l'environnement exige le recensement des sources éventuelles de pollution (origines naturelles, industrielle, agricole ou urbaine), la connaissance de la nature et du caractère (toxique, nocif) du polluant ainsi que sa venue (haute, faible, télévisée ou non). Les méthodes d'appréciation peuvent différer selon la cible considérée (eaux ou l'atmosphère).

Annexe 1 : Liste des composés chimiques
de référence recommandés par
le Comité de l'Union.

Formule chimique	Noms
H_2O	Eau
O_2	Oxygène
O_3	Ozone
CO_2	Dioxyde de carbone
CO	Monoxyde de carbone
SO_2	Dioxyde de soufre
SO_3	Trioxyde de soufre
NO_2	Dioxyde d'azote
NO	Monoxyde d'azote
N_2O	Dioxyde d'azote
N_2	Diazoxyde
N_2O_5	Pentaoxyde d'azote
N_2O_4	Tétraoxyde d'azote
H_2S	Dioxyde de soufre
H_2SO_4	Tétraoxyde de soufre
H_2SO_3	Trioxyde de soufre
$H_2S_2O_7$	Heptaoxyde de soufre
$H_2S_2O_8$	Octaoxyde de soufre
$H_2S_2O_5$	Hexaoxyde de soufre
$H_2S_2O_4$	Pentaoxyde de soufre
$H_2S_2O_3$	Tétraoxyde de soufre
$H_2S_2O_2$	Trioxyde de soufre
H_2S_2O	Dioxyde de soufre
H_2S	Dioxyde de soufre
H_2S_2	Dioxyde de soufre
H_2S_3	Dioxyde de soufre
H_2S_4	Dioxyde de soufre
H_2S_5	Dioxyde de soufre
H_2S_6	Dioxyde de soufre
H_2S_7	Dioxyde de soufre
H_2S_8	Dioxyde de soufre
H_2S_9	Dioxyde de soufre
H_2S_{10}	Dioxyde de soufre
H_2S_{11}	Dioxyde de soufre
H_2S_{12}	Dioxyde de soufre
H_2S_{13}	Dioxyde de soufre
H_2S_{14}	Dioxyde de soufre
H_2S_{15}	Dioxyde de soufre
H_2S_{16}	Dioxyde de soufre
H_2S_{17}	Dioxyde de soufre
H_2S_{18}	Dioxyde de soufre
H_2S_{19}	Dioxyde de soufre
H_2S_{20}	Dioxyde de soufre
H_2S_{21}	Dioxyde de soufre
H_2S_{22}	Dioxyde de soufre
H_2S_{23}	Dioxyde de soufre
H_2S_{24}	Dioxyde de soufre
H_2S_{25}	Dioxyde de soufre
H_2S_{26}	Dioxyde de soufre
H_2S_{27}	Dioxyde de soufre
H_2S_{28}	Dioxyde de soufre
H_2S_{29}	Dioxyde de soufre
H_2S_{30}	Dioxyde de soufre
H_2S_{31}	Dioxyde de soufre
H_2S_{32}	Dioxyde de soufre
H_2S_{33}	Dioxyde de soufre
H_2S_{34}	Dioxyde de soufre
H_2S_{35}	Dioxyde de soufre
H_2S_{36}	Dioxyde de soufre
H_2S_{37}	Dioxyde de soufre
H_2S_{38}	Dioxyde de soufre
H_2S_{39}	Dioxyde de soufre
H_2S_{40}	Dioxyde de soufre
H_2S_{41}	Dioxyde de soufre
H_2S_{42}	Dioxyde de soufre
H_2S_{43}	Dioxyde de soufre
H_2S_{44}	Dioxyde de soufre
H_2S_{45}	Dioxyde de soufre
H_2S_{46}	Dioxyde de soufre
H_2S_{47}	Dioxyde de soufre
H_2S_{48}	Dioxyde de soufre
H_2S_{49}	Dioxyde de soufre
H_2S_{50}	Dioxyde de soufre

Le tableau ci-dessus est un résumé des composés chimiques de référence recommandés par le Comité de l'Union.

Les noms des composés chimiques sont donnés en français et en anglais.

Formule chimique	Noms
H_2O	Eau
O_2	Oxygène
O_3	Ozone
CO_2	Dioxyde de carbone
CO	Monoxyde de carbone
SO_2	Dioxyde de soufre
SO_3	Trioxyde de soufre
NO_2	Dioxyde d'azote
NO	Monoxyde d'azote
N_2O	Dioxyde d'azote
N_2	Diazoxyde
N_2O_5	Pentaoxyde d'azote
N_2O_4	Tétraoxyde d'azote
H_2S	Dioxyde de soufre
H_2SO_4	Tétraoxyde de soufre
H_2SO_3	Trioxyde de soufre
$H_2S_2O_7$	Heptaoxyde de soufre
$H_2S_2O_8$	Octaoxyde de soufre
$H_2S_2O_5$	Hexaoxyde de soufre
$H_2S_2O_4$	Pentaoxyde de soufre
$H_2S_2O_3$	Tétraoxyde de soufre
$H_2S_2O_2$	Trioxyde de soufre
H_2S_2O	Dioxyde de soufre
H_2S	Dioxyde de soufre
H_2S_2	Dioxyde de soufre
H_2S_3	Dioxyde de soufre
H_2S_4	Dioxyde de soufre
H_2S_5	Dioxyde de soufre
H_2S_6	Dioxyde de soufre
H_2S_7	Dioxyde de soufre
H_2S_8	Dioxyde de soufre
H_2S_9	Dioxyde de soufre
H_2S_{10}	Dioxyde de soufre
H_2S_{11}	Dioxyde de soufre
H_2S_{12}	Dioxyde de soufre
H_2S_{13}	Dioxyde de soufre
H_2S_{14}	Dioxyde de soufre
H_2S_{15}	Dioxyde de soufre
H_2S_{16}	Dioxyde de soufre
H_2S_{17}	Dioxyde de soufre
H_2S_{18}	Dioxyde de soufre
H_2S_{19}	Dioxyde de soufre
H_2S_{20}	Dioxyde de soufre
H_2S_{21}	Dioxyde de soufre
H_2S_{22}	Dioxyde de soufre
H_2S_{23}	Dioxyde de soufre
H_2S_{24}	Dioxyde de soufre
H_2S_{25}	Dioxyde de soufre
H_2S_{26}	Dioxyde de soufre
H_2S_{27}	Dioxyde de soufre
H_2S_{28}	Dioxyde de soufre
H_2S_{29}	Dioxyde de soufre
H_2S_{30}	Dioxyde de soufre
H_2S_{31}	Dioxyde de soufre
H_2S_{32}	Dioxyde de soufre
H_2S_{33}	Dioxyde de soufre
H_2S_{34}	Dioxyde de soufre
H_2S_{35}	Dioxyde de soufre
H_2S_{36}	Dioxyde de soufre
H_2S_{37}	Dioxyde de soufre
H_2S_{38}	Dioxyde de soufre
H_2S_{39}	Dioxyde de soufre
H_2S_{40}	Dioxyde de soufre
H_2S_{41}	Dioxyde de soufre
H_2S_{42}	Dioxyde de soufre
H_2S_{43}	Dioxyde de soufre
H_2S_{44}	Dioxyde de soufre
H_2S_{45}	Dioxyde de soufre
H_2S_{46}	Dioxyde de soufre
H_2S_{47}	Dioxyde de soufre
H_2S_{48}	Dioxyde de soufre
H_2S_{49}	Dioxyde de soufre
H_2S_{50}	Dioxyde de soufre

Il est à noter que les données relatives aux ...
 ... de ... de ... de ... de ... de ...
 ... de ... de ... de ... de ... de ...

Tableau 2 : Tirours effectués à ...
 ... de ... de ... de ...
 ... de ...

Nationalité / Niveau d'Éducation		Niveau de qualification	
U.S.S.R.		U.S.S.R.	
Élément	Concentration (mg/l)	Élément	Concentration (mg/l)
Argent	0,05	Argent	0,05
Arse	0,05	Arse	0,05
Baryum	1,00	Baryum	1,00
Calcium	2,00	Calcium	2,00
Chlore	0,05	Chlore	0,05
Fluor	2,40	Fluor	2,40
Magnésium	1,10	Magnésium	1,10
Plomb	0,05	Plomb	0,05
Sélénium	0,05	Sélénium	0,05
Zinc	1,00	Zinc	1,00

Il est à noter que les données relatives aux ...
 ... de ... de ... de ... de ... de ...
 ... de ... de ... de ... de ... de ...

Les données relatives aux surfaces de ...
 ... de ... de ... de ... de ... de ...

VI. UNE SOURCE DE POLLUTION : LA SIDERURGIE.

Les complexes sidérurgiques, même de conception moderne, nécessitent pour leur exploitation d'énormes quantités d'eau. La partie qui est rejetée dans le milieu naturel est chargée de déchets pouvant engendrer de graves problèmes de pollution. Ces déchets se composent essentiellement de matières en suspension, riches en cations de métaux lourds, et de composés indésirables. L'eau est utilisée dans les différents ateliers pour refroidir produits et appareils, et même faire évacuer les déchets solides de tailles plus ou moins fines, épurer les gaz et fumées rejetés dans l'atmosphère.

Nous nous sommes intéressés, dans ce travail, à la présence des métaux dans les eaux de différents ateliers du complexe sidérurgique de Annaba : la cokerie, l'agglomération, le haut-fourneau, l'aciérie, le laminoir à chaud et le laminoir à froid.

Dans les ateliers annexes la présence des métaux dans les eaux utilisées est peu importante.

II.1. Le haut-fourneau.

C'est dans le haut-fourneau qu'a lieu la réduction du minerai (oxyde de fer) en fonte. L'eau sert, dans cet atelier, au refroidissement du creuset, au dépoussiérage des gaz, et à la granulation du laitier.

II.2. L'aciérie.

Dans l'aciérie, l'eau est utilisée comme agent de refroidissement des différents organes des fours et des convertisseurs. De ce fait, les 2 aciéries (ACO1 et ACOII) peuvent être à l'origine d'une très faible pollution de l'eau par des métaux.

11.1. La cokerie.

Dans la cokerie, l'eau a principalement trois usages :

- le refroidissement des fours, des organes auxiliaires et des gaz.
- L'extinction du coke au déchargement.
- L'épuration du gaz et la séparation des goudrons.

Quoiqu'il mette en jeu d'importantes volumes d'eau, le refroidissement n'est pas source de pollution. En outre, les eaux utilisées sont recyclées.

Les eaux d'extinction de coke. Lorsqu'elle est effectuée à l'eau, l'extinction du coke au déchargement se fait par pulvérisation et utilise au maximum un m³ par tonne de coke, dont la moitié environ est évaporée. L'autre moitié contient des matières en suspension, des phénols et de l'ammoniacale. Un simple décantation permet de réutiliser les eaux d'extinction sans autre purge. Les boues retirées du bassin de décantation sont constituées de fines particules de coke, elles peuvent donc être remises en fabrication. On notera que la réutilisation des eaux d'extinction doit être accompagnée d'un apport d'eau pour remplacer la quantité évaporée ; cet appoint peut-être fourni en totalité ou en partie par des eaux résiduaires provenant d'un autre atelier de l'usine.

Les eaux d'épuration des gaz. Les eaux ammoniacales sont formées à la suite de la réaction de condensation du charbon, d'eau et de l'épuration des gaz et d'eau de séparation des goudrons. Ces eaux sont dites ammoniacales car elles contiennent une quantité prépondérante d'ammoniacale. Elles contiennent également des phénols, des cyanures, des sulfures, etc...

11.4. Le laminage à chaud.

Le lingot d'acier, après chauffage dans un four, est mis en lames par laminage de refroidissement. Puis, avec ou sans refroidissement, il subit un second laminage dans un train de laminage qui le transforme en produits plats, ronds ou de diverses formes. A l'issue des chauffées successives, il se forme à la surface du métal une couche d'oxyde de fer (la rouille) qui est à l'origine de la pollution de l'air dans nos aciéries.

11.3. Le laminoir à froid.

Une partie des produits laminés à chaud (tôles) peut servir au nouveau laminage, mais cette fois, à froid. Pour permettre ce laminage, il est nécessaire d'enduire les produits d'un lubrifiant sous une forme qui dépend du taux de réduction pratiqué. La réduction d'épaisseur du métal provoque comme dans le cas du laminage à chaud, un échauffement des cylindres des laminoirs que l'on combat par arrosage à l'eau. En outre, si les tôles qui viennent de subir le laminage à froid sont destinées à être soit étamées, soit rinçées, il faut alors les nettoyer de la mince couche d'huile qui les recouvre. Les eaux de refroidissement des cylindres et des organes annexes ne sont pas en contact avec l'acier traité. En conséquence, elles ne se salissent pas beaucoup. Par contre les eaux qui servent à refroidir l'acier laminé, se composent d'une émulsion eau-huile, sont extrêmement salines. Elles se chargent de matière en suspension. Pour se débarrasser de cette suspension, on fait un traitement avec du CaCl_2 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ou $\text{Fe}(\text{SO}_4)_3$, suivi d'une décantation.

Le dégraissage : L'eau qui sert au rinçage des tôles après le dégraissage doit être de très bonne qualité, pour éviter immédiatement la formation de la rouille sur le métal avant le dépôt du zinc ou de l'étain. Cette eau ne peut être recyclée et doit subir, avant le rejet, une épuraison physico-chimique. L'épuration est réalisée par coagulation - flocculation - décantation et bien par coagulation-flocculation-filtration. Les flocculants les plus fréquemment utilisés sont $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ et $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$.

Le décapage a pour but d'enlever le couche d'oxyde de fer qui se forme sur le métal, de traiter celui-ci qui est affecté à l'acide sulfurique est nécessaire avant de soumettre la tôle ou le fil au laminage à froid, et après divers traitements de surface (zincage, étamage). La chaîne de décapage comprend un bain de dégraissage, un rinçage à l'eau, un bain de décapage et un rinçage final. Le rejet des bains acides et des

eaux de rinçage contient des matières en suspension ainsi que des cations de certains métaux lourds. Après le décapage sulfurique, il n'est pas possible de régénérer les bains usés. On devra donc les épurer avant le rejet.

Épuration des eaux de rinçage : Les eaux de rinçage subissent avant le rejet une neutralisation suivie d'une décantation. La neutralisation consiste en la précipitation du fer sous forme d'hydroxyde insoluble. L'eau ainsi neutralisée (pH égal à 7 ÷ 8) puis clarifiée, est rejetée. Elle renferme une quantité de matières en suspension et des cations des métaux suivants : calcium, sodium, potassium, magnésium, fer, chrome, étain, manganèse, zinc, vanadium, plomb, molybdène et certains cations sous forme de traces.

Dans cet atelier, les polluants métalliques proviennent probablement des fréquentes purges d'eaux usées, et des produits de conditionnement des circuits (algicides, détartrants, et produits anti-corrosifs). Les eaux polluées du laminoir à froid sont traitées dans une station d'épuration dont le schéma de principe est reproduit dans la figure 1.

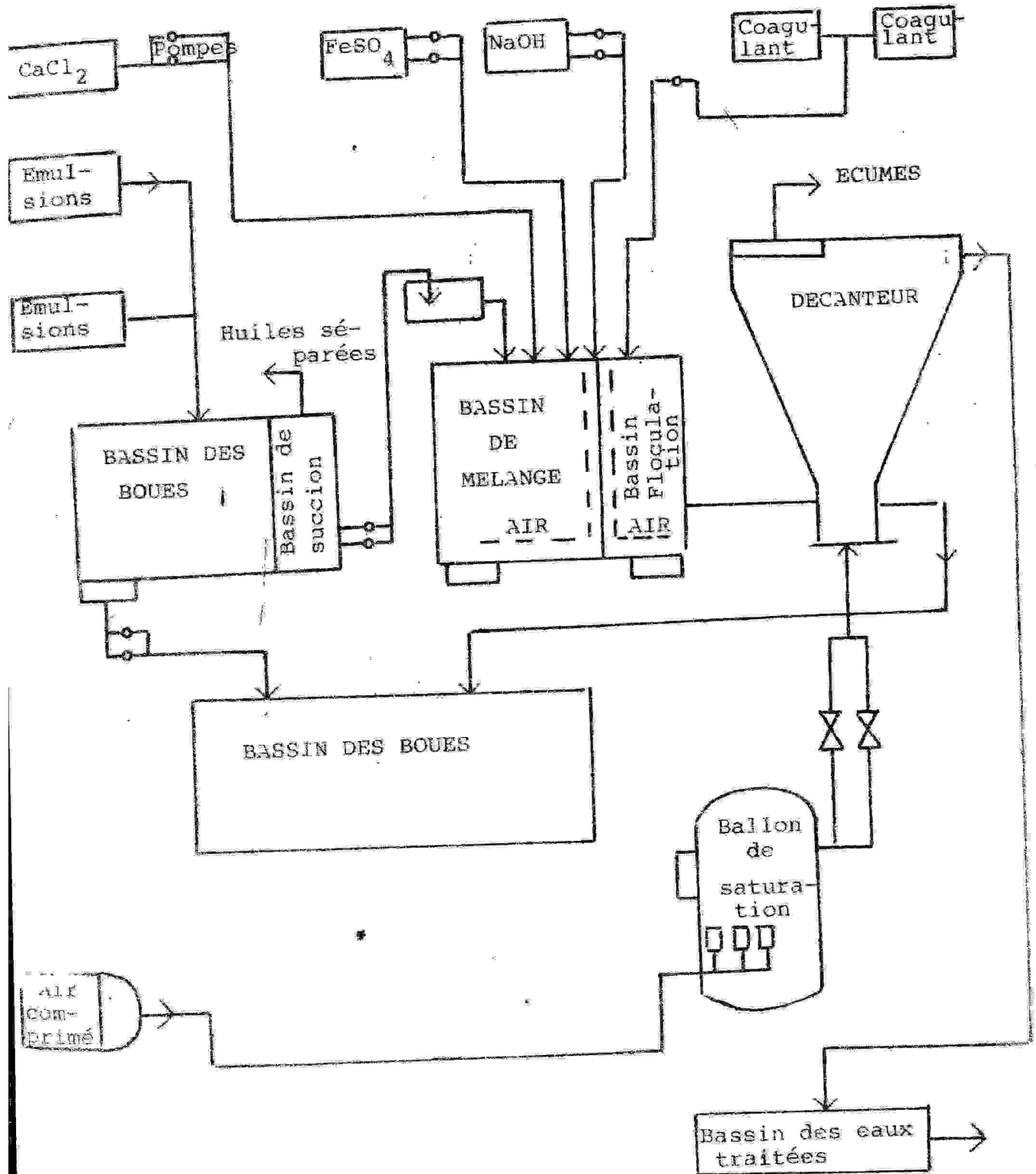


Fig. 1 :- Schéma de traitement des eaux usées du laminoir à froid.

II.6. Station de traitement des effluents provenant du laminoir à froid (Installation Kawasaki).

Cette station traite les effluents provenant des installations du laminoir à froid. Ces effluents ont principalement pour origine :

- Les émulsions formées au cours du laminage,
- Le lavage des caves hydrauliques,
- Le rinçage des résidus des émulsions,
- Le rejet des bains usés des émulsions de laminage.

Caractéristiques générales. Le débit d'eau chargée à traiter, est de 30 m³/h, elle contient environ 100 mg/l d'huile et son pH est de 8,50 - 10. La station est composée des équipements suivants :

- Un magasin de stockage des produits chimiques
- Une zone de dilution des produits chimiques.
- Un bain d'eau usée.
- Un décanteur.
- Un bain d'huile séparée.
- Un bassin des boues.

Le bassin d'eau usée. Les eaux usées sont d'abord déversées dans un bassin qui a pour rôle d'éliminer, par décantation, une grosse part des matières en suspension et d'huile. La surface du bassin est de 90 m² et la vitesse ascensionnelle de décantation est de 3 m/h.

Le bassin est équipé d'un râcleur à double sens. En position "haute" et "marche avant" il sert à l'écémage de l'huile. On extrait environ 60 % de l'huile et 90 % des matières en suspension contenues dans les effluents d'entrée. L'eau partiellement épurée passe dans un bassin de mélange. Au cours de cette opération, il reste à évacuer l'huile en suspension stable. Pour ce faire, il faut la destabiliser à l'aide du chlorure de calcium, et séparer l'huile de l'eau. Afin d'augmenter l'agglutinement des particules huileuses on injecte du sulfate ferreux (FeSO₄ · 7H₂O). L'émulsion ainsi obtenue passe au décanteur. On injecte dans ce dernier de l'air comprimé, en micro-diffusion, qui adhère à l'aide de coagulant aux particules floculées et les évacue par le point de sortie des écumes

vers le bassin des boues. Les eaux traitées sont par contre réinjectées dans le bassin de neutralisation. Le bassin de boue recueille les boues en provenance du décanteur. La concentration moyenne de la matière solide est de l'ordre de 2,2 %, le débit est de 1 m³/h, l'autre bassin d'huile séparée recueille l'huile provenant du bassin des eaux usées. La concentration moyenne de l'huile provenant du bassin des eaux usées est de 10 %. Le débit étant de 180 l/h, l'autonomie de cette huile s'effectue au niveau de l'usine.

Les grandes quantités d'impuretés contenues dans les eaux usées du laminoir à froid nous obligent à accorder une attention particulière à l'étude de leur composition.

CHAPITRE I I

I. METHODES DE DOSAGE DES POLLUANTS DANS LES EAUX.

Le contrôle permanent de la qualité de l'environnement nécessite l'utilisation d'une gamme variée de méthodes analytiques. Souvent les méthodes chimiques d'analyses sont insuffisantes, et doivent être complétées par des méthodes physiques. La diversité des causes de pollution, tant par le grand nombre de polluants que par leur teneurs variées, ne permet pas de dégager des méthodes d'analyses caractéristiques pour le dosage des polluants. Le choix d'une méthode sera déterminé par la nature et la concentration du polluant, ainsi que par la présence d'autres substances. D'une manière générale on peut dire que certaines méthodes d'analyse sont plus ou moins adaptées à des types d'eaux usées, selon leur provenance et pour le dosage de certaines substances. Ainsi, pour déterminer la qualité des eaux contaminées par les corps organiques, en particulier dans les égouts urbains, on renonce à l'analyse élémentaire des polluants. On se limite alors à déterminer des indices généraux de pollution, telles la demande chimique en oxygène (DCO) et la demande biologique en oxygène (DBO), complétés par le dosage de certains polluants les plus significatifs ou toxiques tels les cyanures, thiocyanures, nitrates, ammoniacque etc...

Souvent les polluants se trouvent dans les eaux sous forme de traces, ce qui rend difficile leur détection. Dans ces conditions, on renonce aux méthodes gravimétriques et volumétriques dont la mise en oeuvre est relativement facile, pour utiliser des méthodes physico-chimiques. Ces dernières nécessitent un appareillage, coûteux, qu'il faut manipuler délicatement. Parmi les méthodes les plus répandues, il y a : les méthodes électrochimiques (électrodes ioniques spécifiques, polarographie), les méthodes optiques (spectrophotométrie, visible, parfois IR ou UV), les méthodes chromatographiques

(CPL, CPG, HPLC). L'avantage des méthodes potentiométriques réside dans la rapidité de l'analyse en continu de l'eau durant son écoulement.

Dans le cas de la pollution par les substances minérales, l'analyse élémentaire des polluants est toujours nécessaire. Pour le dosage des composants majeurs on se contente parfois des méthodes gravimétriques et volumétriques. En revanche, pour les composants mineurs, qui existent sous forme de traces, les méthodes physico-chimiques s'imposent.

Les méthodes électrochimiques et spectrophotométriques sont particulièrement utilisées pour le dosage des anions. Les faibles concentrations de cations nécessitent l'application des méthodes, spectrophotométriques d'émission. Ce dernier groupe de méthodes comprend la spectrométrie de flamme, la spectrométrie d'émission à excitation à l'arc, à l'étincelle, au plasma, et à la spectrométrie d'absorption atomique à flamme et au four à graphite. Ces dernières méthodes sont les plus puissantes pour le dosage des métaux. Dans le cadre de ce travail, l'absorption atomique a été utilisée comme technique d'analyse. De ce fait, les bases théoriques de la méthode seront brièvement rappelées et l'appareillage décrit succinctement.

II. ANALYSE PAR ABSORPTION ATOMIQUE.

En 1955, simultanément A. WALSH [6] en Australie et ALKEMADE C.T.J. et al [7] en Hollande publièrent une étude théorique concernant une méthode d'analyse fondée sur l'absorption des photons monochromatiques par les atomes d'un plasma : l'absorption atomique. Ce n'est que quatre années plus tard, temps de réalisation d'un appareillage, que WALSH mit réellement en évidence les possibilités de la méthode dans l'analyse rapide des traces. Depuis, le développement a été particulièrement rapide. Il n'est, pour en juger, que de considérer le volume de publications concernant l'absorption atomique et la diversité des appareils offerts sur le marché.

II.1. Théorie de la spectrométrie d'absorption atomique.

La théorie est publiée dans de nombreux ouvrages. Nous nous limitons à en résumer l'essentiel [8].

Coefficient d'absorption - Largeur de raie : Si nous considérons un flux de photons monochromatique d'intensité I_0 et de fréquence ν traversant un milieu absorbant d'épaisseur l , par exemple, une vapeur atomique dans une flamme, une partie en sera absorbée selon la loi du type :

$$I_\nu = I_0 \cdot \exp(-K_\nu \cdot l)$$

Dans laquelle I_ν représente l'intensité émergente, et K_ν le coefficient d'absorption pour une fréquence ν .

K_ν varie avec la nature des atomes du milieu absorbant et la fréquence ν .

L'absorption est maximum pour $\nu = \nu_0$ et s'annule de part et d'autre de cette valeur définissant une raie d'absorption dont la largeur est fonction de plusieurs paramètres (effet DOPPLER, LORENTZ, STARK).

La largeur de cette raie sera de 0,04 Å. par suite, son isolement nécessite l'emploi d'un monochromateur ayant un pouvoir de résolution élevé.

Absorption intégrée : L'absorption totale ou absorption intégrée est donnée par une relation de la forme :

$$A = \int k_{\lambda} \cdot d\lambda = k \cdot N \delta$$

Où k est une constante et N le nombre d'atomes par centimètre cube capable d'absorber la radiation de fréquence $\lambda + d\lambda$. Cette équation montre qu'il est possible de déterminer la concentration N à partir de l'absorption A connaissant le facteur k .

En pratique, on mesure l'absorption d'un flux I de radiation R , de fréquence centrée sur la fréquence d'absorption maximale λ_0 d'un élément M .

Si l'intensité du flux incident reste constante, en mesurant les intensités du flux émergent I_1 et I_2 pour deux vapeurs atomiques contenant des quantités N_1 et N_2 connues d'atomes M et l'intensité I pour une vapeur contenant une quantité N inconnue, on pourra, par interpolation, en déduire cette valeur N , c'est-à-dire, indirectement, éliminer l'inconnue k .

Intérêt du travail en absorption sur des raies de résonance :

Les atomes analysés sont généralement situés au sein d'une vapeur soumise à une excitation thermique, une partie N_j de la totalité des atomes N_0 présente à l'état fondamental ($E_0 = 0$) sera excitée au niveau j correspondant à l'énergie E_j soit :

$$N_j = N_0 \cdot \frac{P_j}{P_0} \cdot \exp(-E_j/kT)$$

où P_j et P_0 sont les poids statistiques de l'état excité et de l'état fondamental, T la température absolue, k la constante de BOLZMANN.

Le tableau 5 montre que le rapport N_j/N_0 reste toujours très faible même pour les valeurs maximales, c'est-à-dire celui des raies de résonance.

On peut alors écrire : $A \approx k N$ (N = nombre d'atomes total).

Tableau 5. Valeurs de NJ/N_0 pour différents éléments et différentes températures de flamme.

Eléments et longueur d'onde	T=2000°K Air - propane	T = 3000°K Oxygène - acétylène	T = 4000°K Plasma haute fréquence	T = 5000°K Ozone - cyano-gène
Cs 8521 Å	$4,44 \times 10^{-4}$	$7,24 \times 10^{-3}$	$2,98 \times 10^{-2}$	$6,82 \times 10^{-2}$
Na 5890 Å	$9,86 \times 10^{-6}$	$5,88 \times 10^{-4}$	$4,44 \times 10^{-3}$	$1,51 \times 10^{-2}$
Zn 2139 Å	$7,29 \times 10^{-5}$	$5,58 \times 10^{-10}$	$1,48 \times 10^{-7}$	$4,32 \times 10^{-6}$
Ca 4227 Å	$1,21 \times 10^{-7}$	$3,69 \times 10^{-5}$	$6,03 \times 10^{-5}$	$3,33 \times 10^{-3}$

Pour les flammes à températures citées, la quasi totalité des atomes reste à l'état fondamental, c'est-à-dire susceptible d'absorber l'énergie fournie sous forme de photons. Cette disponibilité d'atomes absorbant ne constitue que partiellement la raison des grandes limites de détection de l'absorption atomique. Plus important est le fait que l'on a su les utiliser en les irradiant avec un flux de photons important, fournis par des sources de brillance très élevées (cathode creuse, puis source sans électrode, laser ...) ; en effet une théorie plus approfondie montre que le flux absorbé croît avec l'intensité de la radiation traversant la flamme et aussi avec la largeur des raies.

Appareillage : Ce bref rappel des principes nous permet de définir les constituants essentiels d'un appareil (fig. 2).

Il comprendra :

.. Un générateur de photons (cathode creuse, lampe à décharge, ou tube sans électrode) ;

- Un générateur d'atomes constituant également la cellule d'absorption (flamme en général) ;
- Un monochromateur simple ;
- un détecteur et sa chaîne de mesure.

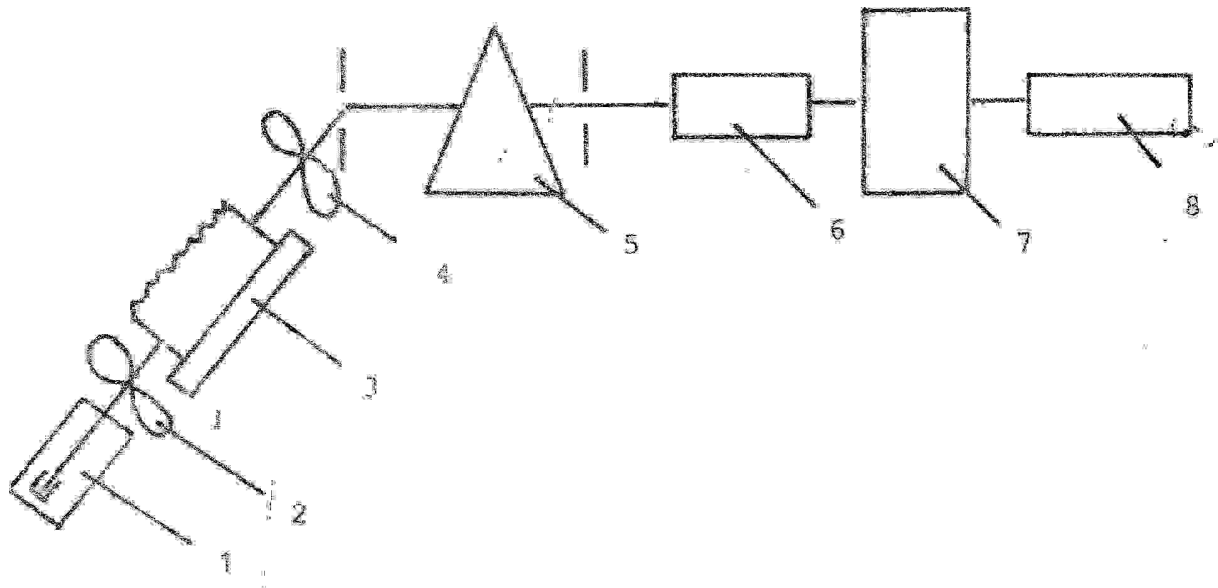


Fig. 2. Schéma d'appareillage.

- | | |
|-----------------------------|-------------------------------|
| 1. Lampe à cathode creuse ; | 5 Monochromateur |
| 2. Modulateur ; | 6. Détecteur |
| 3. Brûleur ; | 7. Amplificateur, redresseur. |
| 4. Modulateur (émission) ; | 8. Enregistreur. |

Ces constituants sont insuffisants. En effet, des photons de fréquence ν produits par le générateur sont bien absorbés proportionnellement au nombre d'atomes N présents dans la flamme, mais d'autres photons de mêmes fréquences y sont également émis (fond continu, excitation) et seront donc mesurés par le détecteur comme s'ils provenaient du générateur. On élimine ce phénomène d'émission parasite en modulant le flux provenant du générateur, il est alors possible électriquement de différencier ces photons selon leur origine.

Les cathodes creuses et les lampes à décharge sont disponibles commercialement ; du point de vue de l'utilisation, seule est intéressante l'obtention de la brillance la plus élevée tout en conservant leur stabilité satisfaisante.

Aussi l'étude des fluctuations rapportée à une même luminance, pour diverses valeurs de courant et deux gaz de remplissage (argon et néon) avec une cathode au fer, conduit aux conclusions suivantes :

- a) A courant égal, la stabilité est supérieure pour un remplissage au néon.
- b) La stabilité n'est atteinte qu'à partir d'une certaine valeur du courant (15 mA pour la lampe au néon, 35 mA pour la lampe à l'argon).
- c) La luminance croît avec le courant jusqu'à une valeur optimum (30 mA) pour décroître ensuite en raison du phénomène d'auto-absorption.

Pour chaque cathode creuse, si on désire obtenir une sensibilité et une précision optimales, il y aura donc lieu de bien choisir le courant qui traverse la lampe.

Générateur d'atomes : les photons étant absorbés par les atomes, il est nécessaire que l'élément analysé soit présent sous cette forme. Le moyen le plus simple pour produire ces atomes consiste à pulvériser une solution dans la flamme.

Les fines gouttelettes de liquides pulvérisés sont d'abord solvatées : les particules solides qui en résultent explosent, une partie est réduite à l'état d'atomes actifs, l'autre contribuant à la diffusion de la lumière. Ces flammes

sont caractérisées par deux données : température (son élévation facilite la décomposition des oxydes réfractaires) et vitesse de combustion, liée au contrôle de la flamme (manipulation plus aisée à vitesse de combustion plus lente).

Le tableau 6 résume ces données :

Composition du mélange	Température (°C)	Vitesse de combustion (cm/s)
Air-propane	1920	45
Air-Acétylène	2250	170
Hydrogène-Acétylène	2700	900
Oxygène-Acétylène	3420	800
Protoxyde d'Azote-Acétylène	2900	150

Généralement, le brûleur atomiseur est un brûleur laminaire qui présente à la fois l'avantage d'une épaisseur d'absorption notable (sensibilité accrue) et d'une plus grande stabilité (reproductibilité améliorée).

Le choix des compositions, des natures des mélanges combustible-comburant, de la température de la flamme, joue un rôle essentiel sur l'obtention de résultats satisfaisants.

Recherche des conditions optimales : Dans la formule simplifiée de l'absorption $A = k \cdot N_0$, k est défini par :

$$K = \frac{\lambda^2}{8\pi} \times \frac{9A}{g_0}$$

Cette formule montre le rôle joué par deux données essentielles, le coefficient k et le nombre d'atomes N_0 dont l'un k est une grandeur théorique, invariable pour une longueur d'onde donnée, que l'on peut calculer connaissant

g_A et f , alors que l'autre représente une donnée pratique susceptible de variation.

Toute mise au point d'un mode opératoire nouveau nécessite l'étude de ces deux fractions k et N .

Le coefficient k , pour un même élément, variera sur chacune des raies. Le tableau 7 donne quelques valeurs pour un groupe de raies de l'aluminium.

$$K = \frac{\lambda^2}{8\pi} \times \frac{g_A}{g_0}$$

Tableau 7.

Elément	λ	$I^{(*)}$	g_A	$\lambda^2 g_A$
Al I	3 961,53	900	1,3	21×10^6
Al I	3 944,03	450	0,66	10×10^6
Al I	3 092,71	650	5,5	52×10^6
Al I	3 082,17	320	2,7	25×10^6

* Intensité d'après Meggers (N.B.S. monograph 32)

Tableau 7 - Variation du coefficient k pour quelques raies d'aluminium.

Il est bien évident que s'il s'agit de doser des traces, nous n'aurons pas le choix, la raie 3092 s'imposera. Par contre, pour des teneurs de l'ordre de 0,1 à 1 %, nous aurons deux possibilités :

a) Choisir une raie peu absorbante, ce qui permettra d'utiliser la même solution concentrée pour analyser des traces d'un autre élément.

b) Diluer la solution, ce qui a l'avantage de fixer les conditions de travail voisines de celle pour la solution pure et peut faciliter l'étalonnage en éliminant les effets perturbateurs.

g₁ et f, alors que l'autre représente une donnée pratiquement susceptible de variation.

Toute mise au point d'un mode opératoire nouveau nécessite l'étude de ces deux fractions k et N.

Le coefficient k, pour un même élément, variera chacune des raies. Le tableau 7 donne quelques valeurs d'un groupe de raies de l'aluminium.

$$k = \frac{\lambda^2}{8\pi} \times \frac{gA}{g_0}$$

Tableau 7.

Elément	λ	I ^(*)	g A	λ^2 g A
Al I	3 961,53	900	1,3	21 x 10 ⁵
Al I	3 944,03	450	0,66	10 x 10 ⁵
Al I	3 092,71	650	5,5	52 x 10 ⁵
Al I	3 082,17	320	2,7	25 x 10 ⁵

* Intensité d'après Meggers (N.B.S. monograph 32)

Tableau 7 - Variation du coefficient k pour quelques raies d'aluminium.

Il est bien évident que s'il s'agit de doser des traces, nous n'avons pas le choix, la raie 3092 s'impose par contre, pour des teneurs de l'ordre de 0,1 à 1 %, nous aurons deux possibilités :

a) Choisir une raie peu absorbante, ce qui nous permet d'utiliser la même solution concentrée pour analyser des traces d'un autre élément.

b) Diluer la solution, ce qui a l'avantage de fixer les conditions de travail voisines de celles pour une solution pure et peut faciliter l'étalonnage en évitant les effets perturbateurs.

Le nombre N_0 : Le fait qu'il soit susceptible de variation va imposer qu'on lui prête la plus grande attention. En effet, le souci pour cette valeur sera double :

a) Faire qu'elle soit la plus grande possible si l'on désire augmenter la sensibilité.

b) La maintenir la plus constante possible en cours de mesure, afin de maintenir la précision au niveau le plus élevé.

Pour augmenter la sensibilité, il faut augmenter le nombre d'atomes par cm^3 de flamme susceptible d'absorber (et non la teneur en élément qui peut être sous forme de molécules d'ions ou d'atomes) pour une concentration dans la solution de départ donnée C.

Une relation entre N et C a été proposée dans [9], soit :

$$N = 0,3 \cdot 10^{-22} \times \frac{n_{298}}{n_T} \times \frac{\Phi \epsilon B}{Q T} \times C$$

n_{298} et n_T représentant le nombre de molécules de gaz à 298 K et T(K).

Ce rapport $\frac{n_T}{n_{298}}$ est fixé par le choix d'un type de flamme

et la zone de panache dans lequel passera le flux des photons.

T est la température de la flamme.

Q est le débit du mélange gazeux, plus Q (et $\frac{n_T}{n_{298}}$) sera élevé

plus la vitesse des gaz à la sortie du brûleur sera grande et, par suite, plus le temps de séjour des atomes dans la partie de flamme soumis au flux de photons provenant de la cathode creusée sera court.

Φ est la vitesse d'aspiration de la solution en cm^3 par minute.

ϵ l'efficacité du pulvérisateur, c'est-à-dire le rapport de la quantité de solution pulvérisée en gouttelettes inférieures à $1,1 \mu$ à la quantité totale de solution vaporisée.

Dans le processus d'atomisation suivi par les gouttelettes l'élément interne a 100 % de chance d'être totalement

transformé à l'état d'atome si le diamètre de la gouttelette est inférieure à 1,1 μ et moins de quelques % si le diamètre de la gouttelette est plus grand que 10 μ .

β est un terme correctif représentatif de la perte d'atomes par ionisation, oxydation ou non réduction.

II.2. Description de l'appareillage.

Nous avons utilisé un spectromètre d'absorption atomique à double faisceau de marque Perkin-Elmer (modèle 4000 A 1) qui se compose des éléments suivants :

a) Une source lumineuse ; émettant aussi sélectivement que possible la raie de résonance correspondant à l'élément à doser.

b) Un ensemble nébuliseur-brûleur permettant d'obtenir une flamme de température convenable, dans laquelle la substance à analyser sera dispersée de manière aussi régulière et aussi fine que possible.

c) Un monochromateur de grande résolution destiné à ne laisser parvenir à l'élément photosensible la plupart des raies de résonance utilisées se trouvent localisées dans l'ultraviolet, il est nécessaire que le monochromateur soit adaptée à ce domaine spectral.

d) Un système de détection du flux lumineux est sensible dans ce même domaine (UV). Cette condition exclut pratiquement les cellules à couche d'arrêt. Quant aux cellules à vide au césium-argent, elles pourraient être employées mais les photomultiplicateurs d'électrons présentent de tels avantages de sensibilité et de possibilités d'amplification qu'ils sont presque toujours préférés dans ce genre de montage.

Principe de fonctionnement. Une lampe à cathode creuse est constituée d'une cathode et d'une anode placées dans une atmosphère gazeuse* (néon ou argon) sous une pression de quelques torr.

L'anode est généralement un fil de tungstène soudé dans le verre de la lampe, la cathode est un cylindre creux taillé dans le métal étudié, et dont l'axe de révolution correspond à l'axe optique de l'appareil. Une tension de 400 - 500 volts, parfois 100 - 300 volts, appliquée entre l'anode et la cathode, provoque une décharge électrique. Celle-ci sert à la vaporisation (bombardement cathodique)

du métal constituant la cathode, et à l'excitation de ses vapeurs. Le courant alimentant la lampe varie entre 4mA et 15 mA. Le faisceau de lumière, émis par le générateur de radiations (source de lumière monochromatique), traverse la lentille de focalisation (LF), ensuite le modulateur (MO). Ce dernier est constitué de deux disques tournants divisés généralement en huit secteurs alternativement réfléchissants et transparents. Il donne naissance à deux faisceaux : l'un "transmis" parvient directement sur le miroir semi-transparent (M_{10}) après trois réflexions (M_8, M_1, M_2), et il traverse la flamme. L'autre "réfléchi", parvient, après une autre réflexion (M_3), sur le même miroir semi-transparent (M_{10}). Ensuite, le faisceau de mesure qui l'a traversé poursuit le même parcours : le miroir (M_5), le filtre, le miroir (M_6), la fente d'entrée (Fe), le miroir (M_7), le sélecteur de radiations à réseau (R), le miroir (M_9), la fente de sortie (Fs), et enfin le photomultiplicateur (PH).

Les deux faisceaux ne transportant que la radiation d'analyse parviennent alternativement au photomultiplicateur d'électrons. Le signal électrique de celui-ci est nul quand la flamme n'absorbe pas de radiation d'analyse. Autrement sa mesure conduit à la mesure de l'absorption par la flamme.

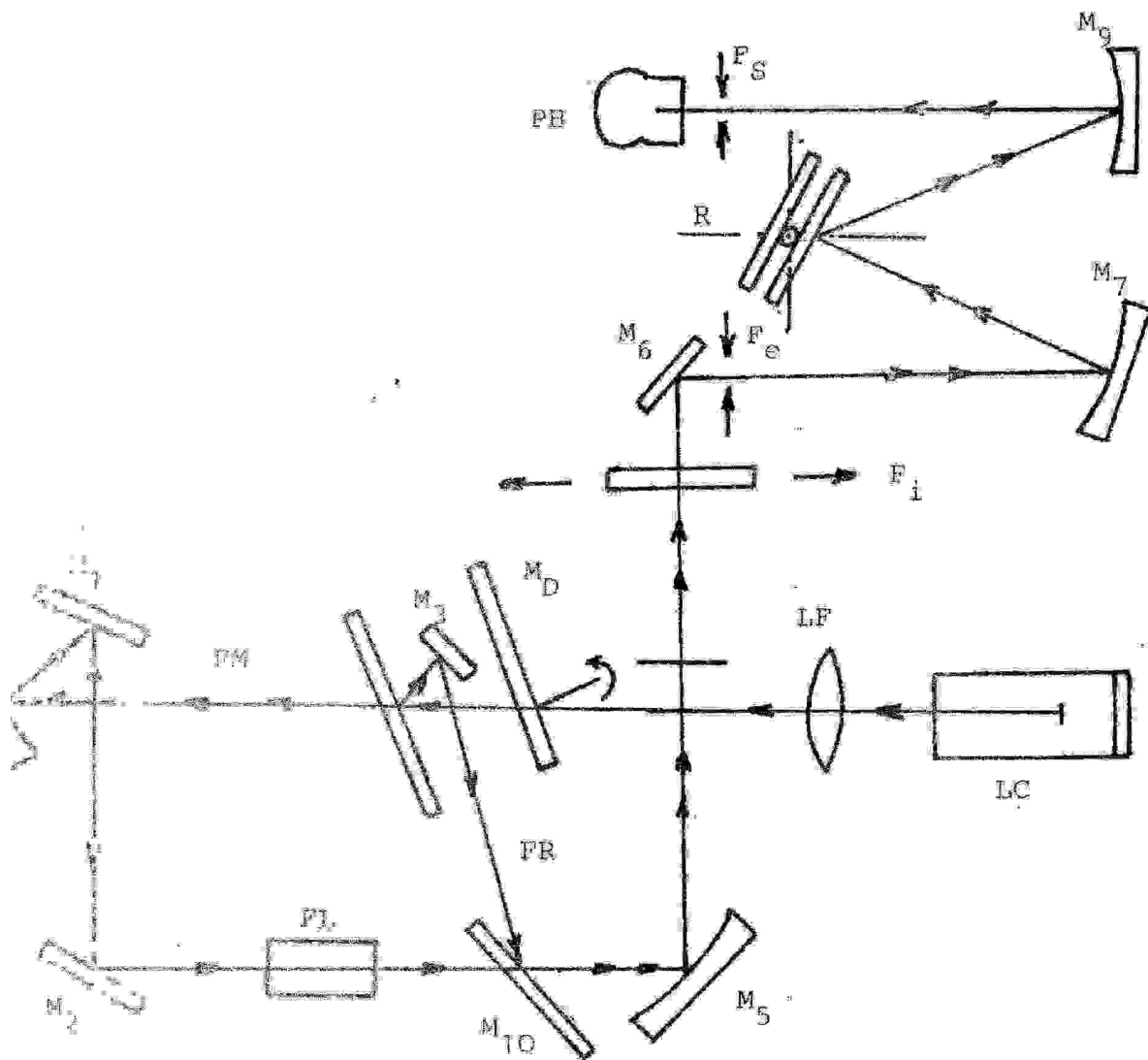


Schéma optique du spectromètre d'absorption atomique
à double faisceau Perkin - Elmer 4000 A-A.

1 : Photomultiplicateur d'électrons.

2, 3 : Lentilles d'entrée et de sortie.

4, FM, FL : Filtres, faisceau de mesure, flamme.

5, LC : Lentilles de focalisation, lampe à cathode creuse.

6 : Modulateur de faisceau.

7 - 8 : Réflecteur.

9, M₂, M₃, M₄ : Miroirs plans ; M₅, M₈ : Miroirs toriques.

10 : Miroir sphérique.

1. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE : POSSIBILITES EN ANALYSE DES EAUX

La spectrométrie d'absorption atomique s'avère être une méthode très fiable pour le dosage des métaux présents dans les différentes eaux (souterraines, superficielles et usées). Aussi, depuis la découverte, son application ne cesse-t-elle de croître. Beaucoup d'ouvrages sont consacrés, soit à l'utilisation de la méthode dans l'analyse des eaux [3], soit à la description des bases théoriques de l'absorption atomique [10-13]. Nous nous sommes limités dans le cadre de ce travail, à l'étude des récentes publications concernant le dosage de certains métaux par absorption atomique.

En effet, la spectrométrie d'absorption atomique a été utilisée pour l'analyse des alcalins et alcalino-terreux avec une séparation préalable sur résines échangeuses d'ions [14]. C.L. MULLINS [15] avait analysé le Cr (III) et Cr (VI) dans les eaux naturelles. La séparation de deux cations était obtenue par précipitation du Cr (III) avec de l'hydroxyde terrique, suivi d'une préconcentration du Cr (VI), par ailleurs, le Cr (VI) a été également dosé dans l'eau par cette méthode [16] après séparation sous forme de $PbCrO_4$. Dans l'analyse du Mn par la spectrométrie d'absorption atomique l'interférence de matrice a été éliminée en ajoutant l'acide ascorbique [17].

En revanche pour doser le Mn dans l'eau, P.J. STATHAM [18] l'extrait à l'aide de la dithiocarbamate/fréon T.F., avec une limite de détection égale à $5 \mu g/l$. L'absorption atomique a également servi à doser le fer et le cuivre dans les eaux de mer, soit après extraction sous forme de complexe avec la S - chlorosalicylaldoxime [19], soit après co-précipitation du fer avec le $Zr(OH)_4$ suivie d'une dissolution dans HCl 4N [20].

En outre dans l'eau de mer, et en faisant une extraction liquide et une concentration préalable, le cobalt, le nickel et d'autres métaux lourds ont été caractérisés par absorption atomique [21,22]. De nombreuses équipes de chercheurs [23,24], se sont également intéressés au nickel et autres métaux de transition dans l'eau. le molybdène, par exemple sous forme de S-quinolate complexe, était dosé avec

une limite de détection de $0,05 \mu\text{g}/\text{l}$ et un écart type de $1,5 \%$ pour des concentrations avoisinant $2 \mu\text{g}/\text{l}$ [25]. Les teneurs en argent, et en or, dans l'eau douce et l'eau de mer, étaient déterminées par certains chercheurs [26,27] en utilisant cette méthode spectrale.

L'absorption atomique, avec ou sans flamme, a été également utilisée pour doser le zinc [28], le cadmium [29], le mercure [30] après pré-concentration dont le mode peut différer selon l'élément considéré. L'étain, ayant subi une atomisation électrothermique, et sans préconcentration, a été analysé avec un seuil de détection estimé à $0,62 \mu\text{g}/\text{l}$ [31]. L'absorption atomique a été utilisée pour le dosage du plomb [32]. De nombreux travaux ont été consacrés à l'analyse de cet élément dans les eaux par cette technique. En effet, il a été dosé, après co-précipitation à l'aide de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ou $\text{Al}(\text{OH})_3$ suivie d'une flottation avec les sels sodiques d'acides gras à longue chaîne carbonnée ($\text{C}_{12}-\text{C}_{30}$), par la spectrométrie d'absorption atomique avec flamme avec une limite de $10 \mu\text{g}/\text{l}$ [33]. D'un autre côté, le plomb, pré-concentré sur une résine (thioéther polymérisé), a été dosé par l'absorption atomique à four graphite [34]. Les effets de matrice sur le dosage du Pb par absorption atomique ont été déterminés [35]. Ainsi, les interférences dues aux autres éléments peuvent-être réduites en ajoutant le cation La^{3+} , et en stabilisant la température du four graphite. Par ailleurs, les interférences, dues à certains sels présents dans les eaux de surface, dans le dosage de l'arsenic ont été également étudiées [36]. Il a été établi que l'ajout de nickel et la minéralisation à des températures inférieures à 900°C améliorent les résultats. D'autres équipes de chercheurs [37-40], ont réussi à doser le bismuth, l'arsenic, et l'antimoine sous la forme d'hydrures par cette méthode spectrale. Elle a même servi pour le dosage, avec concentration préalable, de certains non-métaux tels le sélénium [41], ou le tellure [42]. Une revue consacrée à l'utilisation de l'absorption atomique pour doser les anions présents dans l'eau a été publiée par L. CAMPANELLA et al [43].

Une autre revue présentant les récents développements de l'instrumentation de l'absorption atomique a été publiée par J. MARSHALL et al [44]. On trouve dans [45] une étude sur les problèmes pratiques de l'analyse des différentes eaux. En effet, des erreurs d'analyse peuvent être causées par l'utilisation d'un matériel inadéquat. L'analyse peut également être faussée par les pertes des éléments à doser, soit par absorption, soit par précipitation des traces ou lors de la préconcentration. Les interférences chimiques et spectrales pendant l'analyse, par absorption atomique à flamme et au four, sont à l'origine de quelques erreurs. L'influence du fond continu sur l'absorption atomique sans flamme a été examiné par HOENIG et DUPIRE [46]. Il a été établi que ce fond peut poser des difficultés pour le dosage de certains éléments dont les raies de résonance se situaient dans la même zone. DULUDE [47] propose une méthode efficace pour éviter l'effet de fond dans l'analyse des eaux usées urbaines. La possibilité d'utiliser l'absorption atomique pour le dosage des traces, a été examinée en détails par CLASSEN et al [48]. Par ailleurs, l'étude des coefficients de variation et des taux de récupération dans les analyses par spectroscopie d'émission à plasma et par absorption atomique à four graphite a montré que, pour des concentrations inférieures à 10 µg/l, l'absorption atomique donne de meilleurs résultats. La sensibilité de la spectrométrie d'absorption atomique peut-être améliorée en développant des techniques de préconcentration. Une revue de l'ensemble de ces techniques a été présentée par Y. ZOLOTOV [49].

Dans certains cas, des méthodes de séparation, même efficaces telle l'extraction liquide ou les résines échangeuses d'ions, sont complétées par d'autres opérations pour augmenter la détection des traces dans les eaux naturelles. En effet, la sensibilité et la vitesse des analyses ont été nettement améliorées en utilisant l'absorption atomique associé à une inéjection par aspiration, et séparation sur la résine échangeuse d'ions CHELEX - 100 [50]. Cette technique a permis d'analyser 180 à 250 échantillons par heure, et de doser des

traces de Pb, Zn et Cd de l'ordre de 1 à 10 P.P.b (partie par billion). Une sensibilité, de l'ordre de 1 à 10 $\mu\text{g}/\text{l}$, a été obtenue en utilisant l'effet ZEEMAN en spectrométrie d'absorption atomique pour doser le Cd et l'Ag dans les eaux [51]. Dans des conditions bien déterminées, le Cs et le Rb ont été dosés, avec une sensibilité appréciable de 0,5 à 0,005 $\mu\text{g}/\text{l}$ dans les roches et les matériaux biologiques [52].

C H A P I T R E III

ETUDE EXPERIMENTALE

INTRODUCTION

L'objet de ce travail, comme il a déjà été indiqué, est l'analyse des eaux usées du complexe sidérurgique d'EL-HADJAR. Dans la première partie, nous avons montré que présente une telle étude. En effet, il est reconnu qu'une telle concentration d'ateliers industriels n'est pas sans risque pour l'environnement. Quant à notre travail, il a été essentiellement consacré à l'analyse des eaux rejetées par le laminoir à froid. Malgré le traitement d'épuration, ces eaux contiennent des quantités non négligeables de substances pouvant présenter des dangers pour des êtres vivants. Une enquête préliminaire, menée à l'usine, pour connaître les teneurs des polluants dans les eaux usées et évaluer les risques sur l'environnement, n'a pas donné des résultats satisfaisants. De plus, malgré l'existence des moyens de traitements et de contrôle, les valeurs pratiques des indices de pollution dépassent beaucoup les seuils de tolérance. Dans ces conditions, nous nous sommes proposé d'effectuer le dosage de certains polluants réputés dangereux. Notre choix s'est limité aux éléments suivants : Ca, Mg, K, Na, Fe, Cl, Cu, Zn, Ni, Mo, Pb, V. Parmi lesquels, certains éléments (Ca, Mg, K, Na) sont présents normalement dans les eaux naturelles en quantités non négligeables, et améliorent même la qualité nutritive de l'eau. En revanche la présence dans l'eau des autres éléments, peut constituer une pollution pour l'environnement. Finalement, et pour des raisons techniques, l'analyse des éléments suivants : Ag, As, Cd, Co, Hg, Se, Te, a été abandonnée. Le reste a été divisé en deux groupes : les éléments majeurs (Ca, Mg, K, Na, Fe) dont les teneurs sont relativement importantes, et les éléments mineurs.

I. ECHANTILLONNAGE.

I.1. Prélèvements des échantillons.

Le prélèvement des échantillons conditionne les résultats analytiques et l'interprétation qui en sera donnée. L'échantillon doit-être homogène et conserver les caractéristiques physico-chimiques de la solution (gaz dissous, matières en suspension etc ...). L'échantillon doit-être recueilli dans des flacons hermétiques qui auront été soigneusement rincés sur place avec la solution de la prise, en prenant soin de ne pas laisser des bulles d'air sous le bouchon, la nature des flacons utilisés doit-être choisie en fonction de l'élément à déterminer (il existe peu de données concernant les matériaux qui constituent les flacons de prélèvements). On sait que certains verres libèrent du sodium, de la silice et du bore, c'est pourquoi des flacons en polyéthylène ont été utilisés en raison des avantages qu'ils présentent.

Les prélèvements ont été faits au niveau des bains usées en quatre points distribués approximativement sur les sommets d'un carré pendant une période de six mois. Des prélèvements ont eu lieu à la cokerie, et au niveau des installations des eaux industrielles de l'usine (centrale fluide), mais la plupart des prélèvements se sont effectués à la station de traitement du laminoir à froid. Pour les prélèvements dans les décanteurs les flacons sont soutenus par le fond et le goulot placé à contre-courant, en évitant d'introduire des matières flocculantes et en maintenant le flacon à une profondeur suffisante (environ 20 cm).

I.2. Préparation des échantillons.

Grâce aux possibilités de la méthode d'absorption atomique, les échantillons liquides, en particulier les solutions aqueuses ne nécessitent pas, en général, des traitements

spéciaux préalables. L'analyse est pratiquée sur l'échantillon lorsque celui-ci présente une faible turbidité, ce qui n'est pas le cas des eaux usées prélevées. Aussi avons-nous filtré nos échantillons, sur filtre de 0,45 μ m.

Nous avons procédé à une acidification de nos échantillons par l'acide nitrique pour dissoudre les particules en suspension, et pour éviter l'adsorption de certains éléments à l'état de traces sur les parois des flacons et des entonnoirs, ainsi que sur les filtres. Cette méthode de préservation est recommandée par la quasi-totalité des auteurs parmi lesquels on peut citer : A.W. STRUEMLER et al [53], W.G.KING et al [54] ainsi que R.WAGNER et al [55]. Nous avons ajouté systématiquement cinq millilitres d'acide nitrique concentré (P.P.A) à tous nos échantillons et solutions étalons. Les éléments qu'on a analysés peuvent se trouver sous plusieurs formes : insolubles, solubles, solubles complexés et à des degrés d'oxydation variables. Ils peuvent aussi être adsorbés sur les matières en suspension. Dans ces conditions, les prélèvements d'eaux usées sont plus complexes que ceux des eaux brutes d'alimentation. Le transport et le stockage des échantillons sont des facteurs importants, qui peuvent influencer sur l'évolution de leurs compositions. Le changement du pH et l'augmentation de l'alcalinité peuvent provoquer d'une part la précipitation du carbonate de calcium qui se traduit par une diminution du calcium dissous et de la dureté totale, et d'autre part le changement du potentiel redox, qui entraîne une altération des formes réduites du fer et du manganèse qui précipitent. Le même phénomène peut également causer la réduction d'un certain nombre de cations (Cr (VI) en Cr (III) par exemple). Pour toutes ces raisons, nous avons traité et analysé nos échantillons dès leur arrivée au laboratoire; les prélèvements ayant été réalisés en fonction des rejets qui ne sont pas toujours réguliers.

II. CONDITIONS ANALYTIQUES GÉNÉRALES.

Toutes les analyses ont été effectuées avec une cathode creuse constituée du métal à doser. On a utilisé dans la plupart des cas, la flamme air-acétylène, introduite sous des pressions de 3,40 bars et 1,36 bar respectivement. Dans certains cas on a appliqué, la flamme $N_2O - C_2H_2$ sous des pressions de 0,82 bar pour N_2O et 2,40 bars pour C_2H_2 . Le détecteur de la radiation transmise est un photomultiplicateur sensible aux rayonnements ultraviolets. Les longueurs d'ondes utilisées sont les longueurs de raies convenables proposées par le constructeur de l'appareil. Pour le choix de l'ouverture de la fente, du courant d'alimentation de la lampe on a procédé selon la spécification technique de l'instrument. La sensibilité et la limite de détection pour les éléments analysés sont présentés dans le tableau 9. Pour éliminer les interférences éventuelles nous avons ajouté une solution de chlorure de strontium 0,02 M (pour le calcium et le magnésium) et pour d'autres cas (Cr, Mn, Cu, Ni) du chlorure d'ammonium 2 M [3,12]. Tous les réactifs utilisés dans la partie expérimentale sont présentés dans le tableau 8. La solution tampon utilisée pour les dosages du nickel, cuivre, manganèse, fer et vanadium a été obtenue par dilution de 25 g de NH_4Cl dans l'eau bidistillée, et dissolution de la solution obtenue jusqu'au volume de 100 ml. Le pH de cette solution a été ajusté à 9,0 par addition de NaOH à 25 %.

Conditions de travail. Les résultats des dosages ont été obtenus en utilisant la méthode d'encadrement appelée parfois méthode absolue. Elle consiste à présenter systématiquement à l'atmosphère, des solutions dans l'ordre suivant : un étalon inférieur de l'eau bidistillée, une solution inconnue, de l'eau bidistillée, un étalon supérieur. Les étalons sont choisis de telle manière que le premier ait une concentration plus faible que celle de l'échantillon. Dans ces conditions l'interpolation n'a lieu que sur la portion limitée de la courbe comprise entre les deux étalons, et, de plus, cette méthode est vérifiée à chaque expérience. Quand on emploie la méthode en ce tracé pas de courbe, une interpolation

Tableau 8 : Produits chimiques, MERCK-SCHUCHARDT
utilisés.

1987/88.

Substances	Formules chimiques	Pureté	N° Code	[conc] ou densité	Provenance
Acide chlorhydrique	HCl	Air pour analyses	317	d=1,19 37 %	MERCK
Acide nitrique	HNO ₃	Selectipur	455	d=1,33 100 %	MERCK
Acide Sulfurique	H ₂ SO ₄	Pur pour analyses	714	d=1,83 97 %	MERCK
Hydroxyde de sodium en pastilles	NaOH	Pur pour analyses	6498	min 99%	MERCK
Chlorure d'ammonium	NH ₄ Cl	Suprapur	1143	min 99,8%	MERCK
Chlorure de strontium hexahydraté	SrCl ₂ x 6H ₂ O	Pur pour analyses	7857	min 99 %	MERCK
Acétone	CH ₃ COCH ₃	Pur pour analyser	10160	d=0,789 99,7 %	MERCK
Iodure de potassium en solution saturé	K I	Pur pour analyser dilué selon LUGOL	9261	-	MERCK
Carbonate de calcium (substance-étalon)	Ca CO ₃	Précipité pour analyses	2060	99,95-100%	MERCK
Magnésium en poudre granulométrie <0,1 mm	Mg	Pur pour analyser	818506	>97 %	MERCK
Chlorure de potassium	K Cl	Suprapur	4938	min 99,5%	MERCK
Chlorure de sodium	Na Cl	Suprapur	6406	min 99,5%	MERCK

Tableau 8 (Suite)

Substances	Formules chimiques	Pureté	N° Code	[Cobal] ou densité	Provenance
Fer (métal) granulométrie : $10\mu m$ (poudre)	Fe	Pur pour analyses	3819	Min 99,5%	MERCK
Dichromate d'ammonium	$(NH_4)_2Cr_2O_7$	Pur pour analyses	1130	Min 97 %	MERCK
Manganèse en poudre (LAB) granulométrie : $150\mu m$	Mn	Pur pour analyses	12237	Min 99,9%	MERCK
Cuivre en poudre fine Granulométrie $<63\mu m$	Cu	Pur pour analyses	2703	Min 99,7%	MERCK
Nickel en poudre (LAB) Granulométrie $<10\mu m$	Ni	Pur pour analyses	12277	$>99,5$ %	MERCK
Zinc granulométrie : $3;8mm$	Zn	Pur pour analyses	8780	Min 99,9%	MERCK
Ammonium heptamolybdate tétrahydraté en poudre	$(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4 H_2O$	Pur pour analyses	1182	Min 99 %	MERCK
Plomb en poudre Granulométrie $<100\mu m$	Pb	Pur pour analyses	12067	Min 99,5%	MERCK
Nitrate de plomb	$Pb(NO_3)_2$	Pur pour analyses	7398	Min >99 %	MERCK
Pentaoxyde de Vanadium	V_2O_5	Pur pour analyses	824	>99 %	MERCK

TABLEAU 9

Conditions standards d'analyse en spectrométrie d'absorption atomique.

- (a) Concentration de métal en mg/l donnant 0,2 unité d'absorbance.
 (b) Concentration donnant une absorption de 1 %.
 (c) Plus petite concentration fournissant un signal double de bruit de fond (limite de détection).

Eléments	Limite de détection [mg/l]	Sensibilité [mg/l]	Type de flamme	Longueur d'onde [nm]	Pente [nm]
Calcium	-	2,5(a)	$N_2O-C_2H_2$	422,7	0,7
	0,003(c)	0,09(b)	Air- C_2H_2	422,7	0,7
Magnésium	0,0005(c)	0,008(b)	Air- C_2H_2	285,1	0,7
Sodium	0,005(c)	0,03(b)	Air- C_2H_2	589,0	0,14
Potassium	0,005(c)	0,08(b)	Air- C_2H_2	766,5	4,0
Fer	0,01(c)	0,10(b)	Air- C_2H_2	248,3	0,2
Chrome	0,005(c)	0,16(b)	Air- C_2H_2	357,9	0,7
Manganèse	0,005(c)	0,05(b)	Air- C_2H_2	279,5	0,2
Nickel	0,01(c)	0,12(b)	Air- C_2H_2	232,0	0,2
Cuivre	0,005(c)	0,08(b)	Air- C_2H_2	324,7	0,7
Zinc	0,002(c)	0,04(b)	Air- C_2H_2	213,9	0,7
Molybdène	0,1(c)	0,80(b)	Air- C_2H_2	313,3	0,7
	-	25(a)	$N_2O-C_2H_2$	313,3	0,7
Vanadium	-	75(a)	$N_2O-C_2H_2$	318,4	0,7
Plomb	0,01(c)	0,06(b)	Air- C_2H_2	217,0	0,7

DEUXIEME PARTIE - RESULTATS EXPERIMENTAUX.

A. ANALYSE DES EAUX USEES DU LAMINOIR A FROID.

I. DOSAGE DES ELEMENTS MAJEURS.

Les éléments majeurs qu'on a dosés par spectrométrie d'absorption atomique sont les suivants :

Calcium, sodium, potassium et fer. Ils sont présents dans les prélèvements à des teneurs élevées comparées aux limites de détection de la méthode. Le dosage de ces éléments nécessite les opérations suivantes :

- Minéralisation : ajout d'un acide de qualité P.P.A à l'échantillon (acide chlorhydrique $d = 1,19$) pour le dosage de Ca et Mg. et de l'acide nitrique ($d = 1,33$) pour le dosage du Na, K, Fe.

- Dilution : ramener la teneur de l'élément à la gamme de concentrations souhaitées.

- Elimination des interférences par ajout de $SrCl_2$ pour le dosage du calcium et du magnésium.

- Nébulisation des solutions dans une flamme appropriée.

I.1. Dosage du calcium

Préparation de la solution stock de calcium.

On place dans une fiole jaugée de 1000 ml, 0,250 g de carbonate de calcium préalablement séché à $180^\circ C$ et environ 10 ml d'HCl pour dissoudre le sel.

On complète le volume à 1000 ml avec de l'eau bidistillée. Cette solution contient 0,1 g/l de calcium.

Préparation des solutions étalons :

Pour obtenir les concentrations de 1 mg/l et 3 mg/l, on prend respectivement 1 ml et 3 ml de la solution stock, on y ajoute 1 ml d'acide chlorhydrique et on complète avec la solution de chlorure de strontium à 2,73 g/l jusqu'au volume de 100 ml.

Conditions spectrales :

Longueur d'onde de la raie la plus sensible : 422,7 nm

Largueur de la fente : 0,7 nm

Courant d'alimentation de la lampe : 10 mA

Type de flamme : air - C_2H_2 (oxydante, bleue - pauvre).

Seuil d'étalonnage :

Pour les conditions de travail énoncées, la courbe d'étalonnage est linéaire approximativement jusqu'à une concentration de calcium proche de 5 mg/l.

Mode opératoire :

Cent millilitres (100 ml) de l'échantillon, acidifiés par 1 ml de HCl concentré, sont portés à ébullition. Après refroidissement, le volume est réajusté par ajout d'eau bi-distillée. On ajoute 10 ml de la solution de $SrCl_2$ pour éliminer les interférences dues à la silice, au phosphore, à l'aluminium et au fer [3]. puis, on dilue avec de l'eau bi-distillée au 1/100 un ml de cette solution.

Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau 10

Tableau 10
Résultats de dosage du calcium dans les eaux du
laminoir à froid.

Date de prélèvement	pH au prélèvement	pH après prélèvement	Absorban ce avant acidifi- cation	Absorban ce après acidifi- cation	Concentra tion a- vant aci- difica- tion [mg/l]	Concentra tion après acidifica- tion [mg/l]
06/02/88	6,85	2,20	0,166	0,160	128,48	133,01
17/02/88	6,79	3,10	0,165	0,163	131,38	131,67
21/02/88	5,34	1,54	0,166	0,170	132,37	133,02
05/02/88	6,50	2,06	0,151	0,203	118,33	120,80
16/03/88	6,70	2,30	0,138	0,144	98,79	110,45
19/03/88	7,06	3,20	0,187	0,155	139,20	148,31
23/03/88	6,79	2,60	0,163	0,162	129,61	130,42
10/04/88	7,33	3,82	0,176	0,173	138,12	141,40
16/04/88	6,20	2,06	0,165	0,163	130,07	133,46
23/04/88	6,10	1,88	0,165	0,164	130,07	133,46
30/04/88	6,41	2,27	0,175	0,172	137,67	139,64
10/05/88	5,38	1,85	0,142	0,138	110,32	113,25
15/05/88	7,70	4,02	0,154	0,147	117,63	123,07
28/05/88	7,50	3,80	0,168	0,164	130,92	134,43

I.2. Dosage du magnésium.

Préparation de la solution stock de magnésium.

- Solution étalon de magnésium à 0,1 g/l :

On attaque 0,1 g de métal pur (99,9 %) bien décapé et divisé en petits fragments, par 1 à 2 ml d'acide sulfurique ($d = 1,83$) additionné d'acide chlorhydrique et d'environ 25 ml d'eau bidistillée. Pour parfaire l'attaque on chauffe légèrement après dissolution du métal et on évapore jusqu'à l'apparition de fumées blanches sulfuriques ; on reprend le résidu par l'eau bidistillée et on étend à 1 litre dans une fiole jaugée. 1 ml contient 0,1 mg de magnésium.

- Solution de strontium à 1,5 g/l :

On prend 2,73 g de chlorure de strontium, et on complète avec de l'eau bidistillée jusqu'à 100 ml.

Préparation des solutions étalons :

La gamme des deux étalons est obtenue par dilution de la solution stock afin d'atteindre les concentrations de 1 mg/l et 3 mg/l. Pour cela on prend respectivement 1 ml et 3 ml de la solution stock et on complète jusqu'à 100 ml avec la solution de chlorure de strontium. (On introduit avant la dilution 1 ml d'acide chlorhydrique).

Conditions spectrales :

Longueur d'onde : 285,21 nm

Largeur de la fente : 0,7 nm

Courant d'alimentation de la lampe : 6m A

Type de flamme : air - $C_2 H_2$ (oxydante, bleue - pauvre).

Région de la flamme : panache.

Seuil d'étalonnage :

Pour les conditions standards décrites la courbe d'étalonnage de magnésium est linéaire approximativement jusqu'à une concentration de 4 mg/l.

Mode opératoire :

Un échantillon de 100 ml, acidifié par 1 ml de HCl, est porté à ébullition. Après refroidissement le volume est réajusté en ajoutant l'eau bidistillée. on ajoute 100 ml de la solution de SrCl_2 . On prend 10 ml de la solution obtenue et on complète à 100 ml avec de l'eau bidistillée.

Remarque : La solution de SrCl_2 permet d'éliminer les interactions éventuelles dues à la silice et à l'aluminium [3]. Le lithium et le calcium sont susceptibles d'accroître l'absorption surtout en présence d'une flamme à haute température, il convient alors d'agir sur le brûleur et sur le type de flamme [10]. Le tableau 11 regroupe les résultats obtenus pour les différents prélèvements.

Tableau 11
Résultats de dosage du magnésium.

Concentration après acidification [mg/l]	Concentration avant acidification [mg/l]	Absorbance après acidification	Absorbance avant acidification	pH après acidification	pH au prélèvement	Date de prélèvement
28,234	22,016	0,176	0,139	2,20	6,85	06/02/88
36,180	34,220	0,229	0,216	3,10	6,79	17/02/88
26,720	21,230	0,168	0,133	1,54	5,34	21/02/88
22,310	22,860	0,140	0,144	2,06	6,50	05/02/88
28,110	27,060	0,177	0,170	2,30	6,70	16/02/88
28,750	28,170	0,181	0,178	3,20	7,06	19/02/88
28,230	27,010	0,178	1,70	2,60	6,79	23/03/88
29,360	27,880	0,185	0,176	3,82	7,33	10/04/88
26,130	24,100	0,165	0,144	2,06	6,20	16/04/88
27,020	23,990	0,170	0,151	1,87	6,10	23/04/88
25,670	23,550	0,162	0,148	2,27	6,41	30/04/88
26,420	22,600	0,166	0,142	1,85	5,38	10/05/88
21,016	20,170	0,132	0,127	4,02	7,70	15/05/88
22,073	19,480	0,139	0,123	3,80	3,80	28/05/88

I.3. Dosage du potassium.

Préparation de la solution stock de potassium :

- Solution stock de potassium à 100 mg/l : on dissout 190,7 mg de chlorure de potassium (préalablement desséché à 110°C dans une étuve électrique afin d'éviter l'hygroscopicité) dans un litre d'eau bidistillée.

Solution fille étalon de potassium à 2 mg/l ; on dilue au 1/50 la solution précédente.

Préparation des solutions étalons à 0,5 mg/l et 2 mg/l de potassium.

On prend respectivement 25 ml et 100 ml de la solution précédente on y ajoute 5 ml d'acide nitrique et on complète à 100 ml par de l'eau bidistillée.

Conditions spectrales :

Longueur d'onde : 766,5 nm

Largeur de la fente : 2,0 nm

Courant d'alimentation de la lampe : 6 mA

Type de flamme : air - C₂H₂ (oxydante, bleue - pauvre).

Région de la flamme : panache au dessus du cône.

Seuil d'étalonnage :

Pour les conditions standards fixées, la courbe d'étalonnage est linéaire approximativement jusqu'à une concentration de potassium égale à 3 mg/l.

Mode opératoire :

La procédure de dosage de potassium est analogue à celle du magnésium ; une teneur en sodium supérieure à celle du potassium peut interférer [3]. Dans notre cas aucune interférence sensible n'a été observée. Le tableau 12 regroupe les résultats de dosage.

Tableau 12

Résultats de dosage du potassium.

Concentration après acidification [mg/l]	Concentration avant acidification [mg/l]	Absorbance après acidification	Absorbance avant acidification	pH après acidification	pH avant acidification	Date de prélèvement
13,45	12,24	0,146	0,139	2,20	6,85	06/02/88
13,50	11,77	0,147	0,128	3,10	6,79	17/02/88
12,36	12,37	0,134	0,134	1,54	5,34	21/02/88
16,01	11,98	0,174	0,130	2,06	6,50	05/03/88
19,92	17,22	0,216	0,187	2,30	6,70	16/03/88
17,70	23,82	0,192	0,258	3,20	7,06	19/03/88
24,81	23,60	0,269	0,256	2,60	6,79	23/03/88
18,61	17,19	0,196	0,187	3,82	7,33	10/04/88
10,97	10,25	0,119	0,111	2,06	6,20	16/04/88
16,36	13,25	0,178	0,144	1,88	6,10	23/04/88
13,11	12,63	0,142	0,137	2,27	6,41	30/04/88
24,16	23,38	0,264	0,254	1,85	5,38	10/05/88
11,24	10,14	0,122	0,110	4,02	7,70	15/05/88
17,22	15,04	0,187	0,164	3,80	7,50	28/05/88

I.4. Dosage du sodium.

Préparation de la solution stock à 0,1g/l.

On dissout 0,2542 g de chlorure de sodium (séché à 140°C) dans un litre d'eau bidistillée.

- Solution fille à 1 mg/l : on dilue au 1/100 la solution stock.

Préparation de la solution étalon à 0,5 mg/l.

On prend respectivement 50 ml de la solution fille, on y ajoute 5 ml d'acide nitrique concentré et on complète à 100 ml avec de l'eau bidistillée.

Conditions spectrales :

Longueur d'onde : 589,0 nm

Largeur de la fente : 0,7 nm

Courant d'alimentation de la lampe : 4 mA

Type de flamme : air - C₂ H₂ (oxydante, bleue-pauvre).

Région de la flamme : panache au voisinage du cône.

Seuil d'étalonnage :

Pour les conditions standards décrites, la courbe d'étalonnage est linéaire jusqu'à une concentration de 1 mg/l.

Mode opératoire :

Un litre d'échantillon est acidifié par 5 ml d'acide nitrique concentré. On prélève 10 ml de cette solution, et on complète le volume à 100 ml avec de l'eau bidistillée. Afin d'éviter la forte ionisation du sodium dans ce type de flamme, on ajoute un autre alcalin en excès (1 à 2g/l) à l'échantillon et aux solutions étalons [10].

Les résultats des dosages sont consignés dans le tableau

Tableau 13

Résultats de dosage du sodium.

Concentration après acidification [mg/l]	Concentration avant acidification [mg/l]	Absorbance après acidification	Absorbance avant acidification	pH après acidification	pH avant acidification	Date de prélèvement
2,78	2,60	0,082	0,077	2,20	6,85	06/01/88
6,32	4,43	0,186	0,130	3,10	6,79	17/01/88
4,36	3,52	0,129	0,115	1,54	5,34	21/01/88
4,69	4,15	0,138	0,123	2,06	6,50	05/02/88
3,71	3,27	0,109	0,097	2,30	6,70	16/02/88
7,39	5,02	0,218	0,148	3,20	7,06	19/02/88
3,44	3,53	0,101	0,104	2,60	6,79	23/02/88
7,02	6,90	0,207	0,203	3,82	7,33	10/03/88
4,21	3,88	0,127	0,115	2,06	6,20	16/03/88
5,45	4,64	0,161	0,137	1,88	6,10	23/03/88
5,63	5,11	0,166	0,150	2,27	6,41	30/03/88
4,37	3,12	0,129	0,092	1,85	5,38	10/04/88
2,68	2,42	0,079	0,071	4,02	7,70	15/04/88
5,31	4,25	0,157	0,138	3,80	7,50	28/04/88

1.5. Dosage du fer total.

La méthode de dosage utilisée est adaptée aux teneurs en fer comprise entre 0,1 et 10 mg/l [3]. Les analyses ont été opérées directement sans préconcentration.

Préparation de la solution stock à 1 g/l :

On dissout 1,0000 gramme de fer métallique pur dans 50 ml d'acide nitrique. Ensuite, on complète à 1 000 ml avec de l'eau bidistillée.

Préparation des solutions étalons :

La solution fille est obtenue en diluant au 1/100 la solution stock. Pour obtenir les concentrations de 3 mg/l et 5 mg/l, on prend respectivement 3 ml et 5 ml et on complète avec de l'eau bidistillée jusqu'à 100 ml.

Conditions spectrales :

Longueur d'onde : 248,3 nm

Largeur de la fente : 0,2 nm.

Courant d'alimentation de la lampe : 30 mA.

Type de flamme : air-acétylène (oxydante, bleu-pauvre).

Région de la flamme : panache au dessus du cône.

Seuil d'étalonnage.

Pour les conditions décrites, la courbe d'étalonnage du fer est linéaire approximativement jusqu'à la concentration de 5 mg/l.

Mode opératoire :

On introduit dans un bacher 400 ml de la solution à analyser acidifiée au moment du prélèvement par 5 ml d'acide nitrique concentré par litre de solution prélevée. On ajuste le pH à $3,50 \pm 0,10$ à l'aide de la solution tampon à pH = 9. On prend 10 ml de cette solution et on complète par de l'eau bidistillée à 100 ml. Suivant ce mode opératoire aucune interférence n'est sensible [3].

Les résultats sont présentés dans le tableau 14.

Tableau 14.
Résultats de dosage du fer total.

Concentration après acidification [mg/l]	Concentration avant acidification [mg/l]	Absorbance après acidification	Absorbance avant acidification	pH après acidification	pH au prélèvement	Date de prélèvement
16,67	10,40	0,060	0,0374	2,20	6,85	06/02/88
12,013	10,52	0,0432	0,0370	1,54	6,79	17/02/88
18,75	17,57	0,0670	0,0640	1,54	5,34	21/02/88
16,31	15,81	0,0580	0,0560	2,06	6,50	05/03/88
26,35	22,26	0,094	0,0801	2,30	6,70	16/03/88
11,32	10,20	0,0407	0,0367	3,20	7,06	19/03/88
20,31	18,23	0,0731	0,0656	2,60	6,79	23/03/88
19,35	17,12	0,348	0,0616	3,82	7,33	10/04/88
19,34	17,45	0,0696	0,0628	2,06	6,20	16/04/88
18,93	16,56	0,0681	0,0596	1,88	6,10	23/04/88

I.6. Résumé des résultats expérimentaux.

Les résultats de dosage des éléments majeurs, (Ca, Mg, Na, K, Fe) sont rassemblés dans le tableau 15.

Tableau 15

Teneurs en éléments majeurs en [mg/l] dans les eaux usées du laminoir à froid.
(1. Sans acidification. 2. Après acidification).

Elément Date	6/2/88	17/2/88	5/3/88	16/3/88	23/3/88	10/4/88	23/4/88	10/5/88	28/5/88	
Ca	1	128,48	131,38	118,33	98,79	129,61	138,12	131,50	110,32	130,92
	2	133,01	131,67	120,80	110,45	130,42	141,40	132,02	113,25	134,43
Mg	1	22,015	34,22	22,86	27,060	27,060	27,88	23,99	22,60	19,48
	2	28,234	36,18	22,31	28,11	28,230	29,36	27,02	26,42	22,07
K	1	12,24	11,77	11,98	17,22	23,60	17,19	13,25	23,38	15,061
	2	13,45	13,50	16,01	19,92	24,81	18,61	16,36	24,16	17,22
Na	1	2,60	4,43	4,15	3,27	3,53	6,90	4,64	3,12	4,25
	2	2,78	6,32	4,69	3,71	3,44	7,02	5,45	4,37	5,31
Fe	1				10,40	17,57	15,81	10,20	17,12	16,56
	2				16,67	18,75	16,31	11,32	19,35	18,93

II. DOSAGE DES ÉLÉMENTS MINEURS.

Les éléments mineurs sont les métaux présents à des concentrations généralement faibles et ayant peu d'influence sur la dureté et la minéralisation.

La détermination de ces éléments est importante. Elle permet de déterminer dans les eaux l'origine d'une pollution. Leur dosage est d'un grand intérêt puisqu'il conditionne en partie la nature du traitement à pratiquer et par conséquent influe sur le coût des installations d'épuration. La détermination de ces éléments pose certains problèmes en raison des concentrations très diverses dans lesquelles ils se trouvent dans les eaux. Elles sont souvent inférieures à la limite de détection par absorption atomique. Au cours de ce travail, il était possible de doser directement le chrome, le cuivre, le zinc et le nickel sans dilution préalable. Dans le cas du manganèse les concentrations trouvées dans les eaux du laminoir à froid étaient trop grandes pour l'analyse directe. Une dilution préalable était nécessaire. Les concentrations du Mo permettaient son dosage direct dans la flamme air-acétylène.

Des essais préliminaires avec des solutions étalons (standards) ont montré la meilleure sensibilité de la flamme $C_2H_2 - N_2O$. Le dosage direct du plomb n'a pas révélé sa présence dans les eaux étudiées, ce qui laisse supposer que sa concentration est inférieure à la limite de détection par A.A.S.

Un dosage de contrôle a été effectué après une préconcentration par extraction liquide avec l'acétone sous forme de PbI_6 [10]. Par ailleurs, le vanadium, malgré une concentration préalable par évaporation, n'a pu être dosé. La minéralisation des solutions a été réalisée par ajout d'acide nitrique de qualité P.P.A. En outre, l'élimination des interférences a été assurée par addition de chlorure d'ammonium pour le dosage des éléments tels que : Cr, Mn, Cu, Ni, [12]. Enfin, les solutions sont nébulisées dans des flammes appropriées.

II.7. Dosage du chrome total.

La méthode de dosage utilisée est adaptée aux teneurs en chrome total supérieures à 0,1 mg/l [12].

Préparation de la solution stock à 1g/l.

On dissout 2,4240 grammes de dichromate d'ammonium dans 60 ml d'acide nitrique, on complète avec de l'eau bidistillée jusqu'au volume de 1000 ml.

Préparation des solutions étalons :

La solution fille étalon de chrome à 20 mg/l est obtenue en diluant au 1/50 la solution stock après avoir ajouté 1 ml d'acide nitrique. Pour obtenir les étalons de 0,2 mg/l et 1 mg/l, on prend respectivement 1 ml et 5 ml de la solution étalon de chrome à 20 mg/l et on complète par de l'eau bidistillée jusqu'au volume de 100 ml.

Conditions spectrales :

Longueur d'onde : 357,87 nm.

Largeur de la fente : 0,7 nm.

Courant d'alimentation de la lampe : 8 mA.

Type de flamme : air - C_2H_2 , réductrice, jaune-riche.

Région de la flamme : panache au voisinage du cône.

Seuil d'étalonnage :

Pour les conditions imposées, la courbe d'étalonnage de chrome est linéaire jusqu'à une concentration de 5 mg/l.

Mode opératoire :

On prend 100 ml d'eau à analyser et on y ajoute 10 ml de chlorure d'ammonium à 100 g/l [12].

Les résultats sont présentés dans le tableau 16.

Tableau 16

Résultats de dosage du chrome total.

Concentration après acidification [mg/l]	Concentration avant acidification [mg/l]	Absorbance avant acidification	Absorbance après acidification	pH après acidification	pH au prélèvement	Date de prélèvement
0,321	0,201	0,016	0,0100	2,20	6,85	06/02/88
0,641	0,550	0,032	0,027	3,10	6,79	17/02/88
0,346	0,235	0,0173	0,0112	1,54	5,34	21/02/88
0,510	0,390	0,0255	0,0173	2,06	6,50	05/03/88
0,767	0,842	0,0383	0,0421	2,30	6,70	16/03/88
0,519	0,201	0,0250	0,100	3,20	7,06	19/03/88
0,234	0,820	0,067	0,041	2,60	6,79	03/04/88
0,236	0,221	0,068	0,011	3,82	7,33	10/04/88
0,692	0,238	0,034	0,013	2,06	6,20	16/04/88
0,779	0,560	0,0120	0,028	1,88	6,10	23/04/88
0,251	0,821	0,0125	0,041	2,27	6,41	30/05/88
0,466	0,413	0,023	0,020	1,85	5,38	10/05/88
0,846	0,719	0,0423	0,025	4,02	7,70	15/05/88
0,550	0,512	0,0275	0,0246	3,80	7,50	28/05/88

11.2. Dosage du manganèse.

La technique de dosage utilisée est adaptée aux teneurs en manganèse comprises entre 0,1 et 10 mg/l [3,10] ; on a effectué les analyses sans préconcentration.

Préparation de la solution stock à 1 g/l :

On dissout 1,0000 gramme de manganèse métallique pur dans 60 ml d'acide nitrique, ensuite on complète avec de l'eau bidistillée à 1000 ml.

Préparation des solutions étalons :

La solution fille étalon est obtenue en diluant 10 ml de la solution stock avec de l'eau bidistillée jusqu'au volume de 100 ml. Les concentrations de 1 mg/l et 6 mg/l sont obtenues en diluant respectivement 1 ml et 6 ml de la solution fille avec de l'eau bidistillée jusqu'à 100 ml.

Conditions spectrales :

Longueur d'onde : 279,5 nm.

Largeur de la fente : 0,2 nm.

Courant d'alimentation de la lampe : 12 mA.

Type de flamme : air - C_2H_2 (oxydante, bleue-pauvre).

Région de la flamme : panache 4 ÷ 7 mm au dessus du brûleur.

Seuil d'étalonnage :

La gamme d'étalonnage du manganèse est linéaire jusqu'à la concentration de 6 mg/l.

Mode opératoire :

On introduit dans un becher 400 ml de solution à analyser. Le pH de cette solution est ajusté à $3,50 \pm 0,10$. Une teneur en cr (Vl), Co, Ni, Zn, Ag, Cd, Pb inférieure à 5 mg/l ne doit pas interférer [3]. De plus, nous avons ajouté du chlorure d'ammonium à l'échantillon et aux solutions étalons pour éliminer les interactions.

Les résultats sont présentés dans le tableau 17.

Tableau 17

Résultats de dosage du manganèse.

Concentration après acidification [mg/l]	Concentration avant acidification [mg/l]	Absorbance après acidification	Absorbance avant acidification	pH après acidification	pH au prélèvement	Date de prélèvement
3,345	2,791	0,026	0,022	2,20	6,85	06/02/88
4,240	3,418	0,033	0,027	3,10	6,79	17/02/88
3,916	2,353	0,030	0,018	1,54	5,34	21/02/88
3,110	2,321	0,025	0,018	2,06	6,50	05/03/88
2,132	1,785	0,016	0,014	2,30	6,70	16/03/88
3,477	2,360	0,027	0,017	3,20	7,06	19/03/88
3,337	2,679	0,026	0,020	2,60	6,79	23/03/88
4,291	3,610	0,033	0,028	3,82	7,33	10/04/88
2,831	2,554	0,022	0,019	2,06	6,20	16/04/88
5,387	2,110	0,042	0,016	1,88	6,10	23/04/88
2,688	1,983	0,021	0,015	2,27	6,41	30/04/88
2,351	2,010	0,0183	0,016	1,85	5,38	10/05/88
2,133	1,350	0,0164	0,010	4,02	7,70	15/05/88

II.3. Dosage du cuivre.

la méthode de dosage est adaptée aux teneurs en cuivre comprises entre 0,03 et 6 mg/l [3,10]. On a effectué les analyses directement sans préconcentration.

Préparation de la solution stock à 1g/l :

On dissout 1,0000 gramme de cuivre métallique pur dans 60 ml d'acide nitrique. Ensuite, on complète avec de l'eau bidistillée jusqu'à 1 000 ml.

Préparation des solutions étalons :

- Solution fille étalon de cuivre à 10 mg/l : on dilue au 1/100 la solution stock.
- Solution fille étalon de cuivre à 0,4 mg/l : on dilue au 1/25 la solution précédente après avoir ajouté 1 ml d'acide nitrique.
- Solution étalon de cuivre à 0,160 mg/l : on prend 200 ml de la solution étalon de cuivre à 0,4 mg/l et on ajuste le volume à 500 ml par de l'eau bidistillée.
- Solution étalon de cuivre à 2 mg/l : on prend 10 ml de la solution stock et on complète à 100 ml par de l'eau bidistillée, ensuite on prend 2 ml de cette solution et on complète avec 100 ml d'eau bidistillée.

Conditions spectrales :

Longueur d'onde : 324,8 nm
Largeur de la fente : 0,7 nm
Courant d'alimentation de la lampe : 8 mA
Type de flamme : air - C₂ H₂ (oxydante, bleue-faible).
Région de la flamme : panaché au voisinage du cône.

Mode opératoire :

On introduit dans un becher 400 ml d'eau à analyser. On ajuste le pH de cette solution à $3,50 \pm 0,10$. La quantité de chlorure d'ammonium ajoutée dans les solutions étalons doit

correspondre à celle utilisée pour les échantillons. On retrouve pour le cuivre les mêmes interférences que pour le manganèse.

Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau 18.

TABLERAU 18

Résultats de dosage du cuivre.

Concentration après acidification [mg/l]	Concentration avant acidification [mg/l]	Absorbance après acidification	Absorbance avant acidification	pH après acidification	pH au prélèvement	Date de prélèvement
1,550	0,130	0,082	0,0069	2,20	6,85	06/02/88
1,170	0,082	0,062	0,057	3,10	6,79	17/02/88
0,910	0,651	0,048	0,034	1,54	5,34	21/02/88
0,930	0,980	0,052	0,053	2,06	6,50	05/03/88
0,902	0,726	0,048	0,038	2,30	6,70	16/03/88
0,198	0,182	0,0104	0,097	3,20	7,08	19/03/88
0,213	0,145	0,0195	0,007	2,60	6,79	23/04/88
0,270	0,268	0,0144	0,140	3,82	7,33	10/04/88
0,273	0,269	0,0145	0,0140	2,06	6,20	16/04/88
0,302	0,241	0,0160	0,0130	1,88	6,10	23/04/88
0,301	0,268	0,0166	0,0142	2,27	6,41	30/05/88
0,131	0,213	0,0096	0,0110	1,85	5,38	10/05/88
0,301	0,229	0,0158	0,0122	4,02	7,70	15/05/88
0,484	0,145	0,0025	0,0184	3,80	7,50	28/05/88

13.4. Dosage du nickel.

La technique de dosage utilisée est valable pour des teneurs en nickel dans les eaux égales ou supérieures à $0,1 \cdot 10^{-3}$ mg/l, auquel cas le nickel est dosé directement sans précipitation [10].

Préparation de la solution stock à 1g/l.

On dissout 1,0000 gramme de nickel métallique dans un volume de 4-5 ml d'acide nitrique et on ramène le volume à 1000 ml avec de l'eau bidistillée.

Préparation de la gamme d'étalons.

- Solution fille étalon de nickel à 10 mg/l : on dilue au 1/100 la solution stock.

- Solution fille étalon de nickel à 0,4 mg/l : on dilue au 1/25 la solution précédente après avoir ajouté 1 ml d'acide nitrique.

- Solution étalon de nickel à 160 Mg/l : on prend 200 ml de la solution étalon de nickel à 0,4 mg/l et on complète par de l'eau bidistillée à un volume de 500 ml.

- Solution étalon de nickel à 1 mg/l : on prend 10 ml de la solution stock et on dilue avec de l'eau bidistillée jusqu'au volume de 100 ml, ensuite on prend 1 ml de cette solution et on complète avec de l'eau bidistillée jusqu'au volume de 100 ml.

Conditions spectrales.

Longueur d'onde : 234,4 nm

Largeur de la fente : 0,2 nm

Courant d'alimentation de la lampe : 15 mA

Type de flamme : air-C₂H₂ (oxydante ; riche-pauvre).

Seuil d'étalonnage :

Pour les conditions opératoires annoncées, la gamme d'étalonnage est linéaire approximativement jusqu'à la concentration de 3 mg/l.

Mode opératoire :

On introduit dans un becher 400 ml d'eau à analyser.
On ajuste le pH de l'échantillon à une valeur égale à 9. Les résultats de dosage sont présentés dans le tableau 19.

TABLEAU 19
Résultats de dosage du nickel

Concentration après acidification [mg/l]	Concentration avant acidification [mg/l]	Absorbance après acidification	Absorbance avant acidification	pH après acidification	pH au prélèvement	date de prélèvement
0,550	0,432	0,0165	0,0131	2,20	6,85	06/02/88
0,728	0,653	0,0146	0,0126	3,10	6,79	17/02/88
0,735	0,710	0,0142	0,0138	1,54	5,34	21/02/88
0,983	0,432	0,0279	0,0129	2,06	6,50	05/02/88
0,320	0,117	0,0096	0,0035	2,30	6,70	16/02/88
0,334	0,129	0,0100	0,0039	3,20	7,06	19/03/88
0,536	0,463	0,0161	0,0140	2,60	6,79	23/03/88
0,714	0,661	0,0214	0,0198	3,82	7,33	10/04/88
0,684	0,675	0,0203	0,0184	2,05	6,20	16/04/88
0,527	0,217	0,0153	0,0055	1,88	6,10	23/04/88
0,574	0,125	0,0172	0,0038	2,27	6,41	30/04/88
0,412	0,114	0,0124	0,0034	1,85	5,38	10/05/88
0,328	0,0512	0,096	0,0015	4,02	7,70	15/05/88
0,588	0,463	0,0084	0,0066	3,80	7,50	28/05/88

11.5. Dosage du zinc.

La technique de dosage du zinc utilisée est adaptée pour les eaux dont la teneur en zinc est supérieure à 0,050 mg/l [1].

Préparation de la solution stock à 1 g/l.

On dissout 1,0000 gramme de zinc métallique dans 60 ml d'acide nitrique et on ajuste le volume à 1000 ml avec de l'eau bidistillée.

Préparation des solutions étalons :

- Solution fille étalon de zinc à 10 mg/l : on dilue au 1/100 la solution stock.

- Etalon de 0,1 mg/l : on dilue au 1/100 la solution fille.

- Etalon de 3 mg/l : on prend 10 ml de la solution stock et on complète par de l'eau bidistillée jusqu'à 100 ml. Ensuite on prend 3 ml de cette solution et on complète à 100 ml avec de l'eau bidistillée dans une fiole jaugée.

Conditions spectrales :

Longueur d'onde : 213,9 nm

Largeur de la fente : 0,7 nm

Courant d'alimentation de la lampe : 8 mA.

Type de flamme : air - C₂ H₂ (oxydante ; bleue-pauvre).

Région de la flamme : panache environ 7 mm au dessus du brûleur.

Seuil d'étalonnage :

Pour les conditions opératoires décrites, la courbe d'étalonnage de zinc est linéaire approximativement jusqu'à la concentration de 5 mg/l.

Mode opératoire :

Le dosage est effectué sur un échantillon de 100 ml acidifié dès son prélèvement.

Dans les conditions opératoires décrites ci-dessus,

aucune interférence n'est envisagée [3].

Les résultats de dosage sont présentés dans le tableau 20.

TABLEAU 20
Résultats de dosage du zinc

Concentration après acidification [mg/l]	Concentration avant acidification [mg/l]	Absorbance après acidification	Absorbance avant acidification	pH après acidification	pH avant acidification	Date de prélèvement
1,606	0,646	0,380	0,152	2,20	6,85	06/02/88
1,803	1,022	0,426	0,251	3,10	6,79	17/02/88
1,752	1,670	0,388	0,383	1,54	5,34	21/02/88
2,030	1,600	0,481	0,380	2,06	6,50	05/03/88
1,023	0,550	0,251	0,127	2,30	6,70	16/03/88
2,314	1,070	0,511	0,453	3,20	7,06	19/03/88
0,101	0,091	0,0050	0,0045	2,60	6,79	23/03/88
0,315	0,182	0,0157	0,091	3,82	7,33	10/04/88
1,853	1,418	0,192	0,170	2,06	6,20	16/04/88
2,094	1,214	0,104	0,067	1,88	6,10	23/04/88
0,234	0,194	0,011	0,0097	2,27	6,41	30/04/88
0,722	0,512	0,036	0,025	1,87	5,38	10/05/88
0,219	0,110	0,011	0,0054	4,02	7,70	15/05/88
0,430	0,317	0,022	0,016	3,80	7,50	28/05/88

II.6. Dosage du molybdène.

II.6.1. Par flamme air-C₂H₂

La technique de dosage envisagée est applicable aux eaux peu chargées en matières organiques [3]. On a procédé au dosage du molybdène sans préconcentration.

Préparation de la solution stock à 0,1 g/l :

On dissout 0,1840 g de molybdate d'ammonium
(NH₄) Mo₇ O₂₄ · 4 H₂ O dans un litre d'eau bidistillée.

Préparation des solutions étalons :

- Solution étalon fille de molybdène à 1 mg/l : on dilue au 1/100 la solution précédente (à renouveler à chaque fois).
- Solution étalon à 0,01 mg/l : on prend 1 ml de la solution fille et on complète avec de l'eau bidistillée jusqu'à 100 ml.
- Solution étalon à 0,05 mg/l : on prend 5 ml de la solution fille et on complète avec de l'eau bidistillée jusqu'au volume de 100 ml.

Conditions spectrales :

- Longueur d'onde : 313,26 nm.
- Largeur de la fente : 0,7 nm
- Courant d'alimentation de la lampe : 8 mA
- Type de flamme : air-C₂H₂ (oxydante ; bleue-pauvre).

Mode opératoire :

On prend 400 ml de l'échantillon, acidifiés à l'acide nitrique au prélèvement. Le pH est ajusté à 3,50 ± 0,10.

Les résultats de dosage sont présentés dans le tableau 21.

Tableau 21

Résultats de dosage du molybdène

Date de prélèvement	pH au prélèvement	pH après acidification	Absorbance après acidification	Concentration [mg/l]
06/02/88	6,85	2,20	0,0020	0,012
17/02/88	6,79	3,10	0,0036	0,037
21/02/88	5,34	1,54	0,0019	0,020
05/02/88	6,50	2,06	0,0024	0,028
16/03/88	6,70	2,30	0,0019	0,032
19/03/88	7,06	3,20	0,0015	0,016
23/03/88	6,79	2,60	0,0017	0,020
10/04/88	7,33	3,82	0,0030	0,031
16/04/88	6,20	2,06	0,0009	0,010
23/04/88	6,10	1,88	0,0036	0,024
30/04/88	6,41	2,27	0,0041	0,021
10/05/88	5,38	1,85	0,0021	0,035
15/05/88	7,70	4,02	0,0028	0,029
28/05/88	7,50	3,80	0,0011	0,014

Remarque : La gamme d'étalonnage donnée par le fournisseur de l'appareil en utilisant la flamme air-C₂H₂, a conduit aux résultats du tableau 21. Le dosage de cet élément a été refait, en utilisant la flamme N₂O - C₂H₂, pour vérifier la fiabilité de ces résultats.

II.6.2. Par flamme $N_2O - C_2H_2$

La même préparation est dosée en utilisant une flamme $N_2O - C_2H_2$.

Conditions spectrales :

- Longueur d'onde : 313,26 nm
- Largeur de la fente : 0,7 nm.
- Courant d'alimentation de la lampe : 8 mA
- Type de flamme : $N_2O - C_2H_2$ (réductrice).

Tableau 22

Résultats de dosage du molybdène
dans les eaux usées du laminoir
à froid.

pH au prélèvement	pH après acidification	Absorbance après acidification	Concentration [mg/l]
6,85	2,20	0,0035	0,041
6,79	3,10	0,0025	0,033
5,74	1,54	0,0030	0,038
6,50	2,05	0,0042	0,047
6,70	2,30	0,0028	0,040
7,05	3,20	0,0011	0,029
6,70	2,60	0,0029	0,034
7,33	3,82	0,0014	0,017
6,20	2,05	0,0038	0,045
6,10	1,88	0,0027	0,032
6,41	2,27	0,0041	0,044
5,38	1,85	0,0031	0,025
7,70	4,02	0,0016	0,019
7,50	3,80	0,0023	0,026

Le tableau 22 reproduit les résultats d'analyses effectuées en utilisant la flamme $N_2O - C_2 H_2$. On constate une meilleure sensibilité ; aussi cette flamme paraît plus indiquée pour le dosage du molybdène.

II.7. Dosage du plomb.

II.7.1. Sans Préconcentration.

Cette technique est adaptée pour les eaux peu chargées en matières organiques et dont la teneur en plomb est comprise entre 0,2 et 10 mg/l [10].

Préparation de la solution stock :

On dissout 1,5980 gramme de nitrate de plomb $Pb(NO_3)_2$, dans 60 ml d'acide nitrique, on complète la solution à 1000 ml avec une solution d'acide nitrique à 1 %. 1 ml de cette solution contient 1000 Mg de plomb.

Préparation de la gamme étalon.

Pour obtenir la solution, fille, on étend à 100 ml par de l'eau bidistillée, dix millilitres de la solution stock.

Pour obtenir les concentrations de 0,5 mg/l et 2 mg/l, on dilue respectivement 0,5 ml et 2 ml de la solution fille à 100 ml avec de l'eau bidistillée.

Conditions spectrales :

Longueur d'onde : 283,3 nm

Largeur de la fente : 0,7 nm

Courant d'alimentation de la lampe : 15 mA

Type de flamme : air - $C_2 H_2$ (oxydante; bleue)

Région de la flamme : panache au voisinage du cône.

Seuil d'étalonnage :

Pour les conditions décrites ci-dessus, la gamme d'étalonnage de plomb est linéaire approximativement jusqu'à la concentration de 10 mg/l.

Mode opératoire :

On introduit dans un bécher 400 ml d'eau à analyser acidifié après le prélèvement. On ajuste le pH à $3,50 \pm 0,10$ (à l'aide de la solution de pH égale à 9).

Remarque :

Des teneurs en Cr (VI), Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Ag et Cd inférieures à 5 mg/l et en fer inférieure à 1 mg/l n'interfèrent pas [10]. La quantité d' HNO_3 ajoutée dans les solutions de la gamme d'étalons, ainsi que celle de chlorure d'ammonium doit correspondre à celles utilisées pour la conservation des échantillons.

Conclusion :

La technique préconisée n'ayant pas révélé la présence du plomb dans les eaux, nous avons, à titre de contrôle, réalisé une seconde analyse après concentration préalable dans les conditions suivantes :

extraction liquide en utilisant le complexe iodoplombate de potassium (extrait de la phase aqueuse par l'acétone [56]).

11.7.2. Après extraction liquide.

Préparation de la solution de base étalon de plomb.

- Solution stock de plomb à 1g/l : on dissout 1 g de plomb dans 60 ml d'acide nitrique et on complète à 1 litre avec de l'eau bidistillée.

- Solution fille étalon de plomb à 10 mg/l : on dilue au 1/100 la solution ainsi obtenue, on obtient une solution étalon de plomb à 10 mg/l.

- Solution fille étalon de plomb à 0,4 mg/l : on dilue au 1/25 la solution précédente après avoir ajouté 1 ml d'acide nitrique.

- Etalon de plomb à 20 mg/l : on prend 25 ml de la solution précédente on y ajoute 1 ml d'acide nitrique et on complète avec de l'eau bidistillée jusqu'à 500 ml.

- Etalon de plomb à 80 mg/l : on prend 100 ml de la solution fille étalon de plomb à 0,4 mg/l, on ajoute 1 ml d'acide nitrique et on complète avec de l'eau bidistillée jusqu'au volume de 50 ml.

Mode opératoire :

On place 50 ml de l'échantillon dans une ampoule à décanter, et on ajoute d'abord 4 ml d'une solution saturée en iodure de potassium afin de complexer le plomb sous forme de $K_2 Pb I_6$ (56), puis 2,5 ml d'acide chlorhydrique concentré. On récupère le complexe par deux extractions successives en procédant comme suit :

On ajoute 5 ml d'acétone. On agite pendant une minute, on laisse au repos 10 minutes et on recueille la phase organique. La phase aqueuse est transférée dans une autre ampoule à décanter et l'opération est répétée. Les phases organiques sont combinées et atomisées dans la flamme air - $C_2 H_2$ en fixant la longueur d'onde à 217 nm. Les solutions étalons sont préparées de la même façon. Les résultats sont consignés dans le tableau suivant :

Tableau 23
Teneur en plomb après extraction.

Date de prélèvement	pH au prélèvement	Absorbance	Concentration [mg/l]
10/07/88	7,50	0,0058	0,0637

Remarque : Dans les conditions opératoires décrites ci-dessus les interactions n'existent pas [56].

II.8. Dosage du Vanadium

Préparation de la solution stock à 1 g/l :

On dissout 1,7850 gramme de V_2O_5 anhydre dans 60 ml d'acide nitrique et on complète avec de l'eau bidistillée jusqu'à 1000 ml.

Préparation des solutions étalons :

On prépare la solution fille en diluant au 1/100 la solution stock. Pour préparer les étalons de 0,1 mg/l et 0,5 mg/l on prend respectivement 5 ml et 25 ml de la solution fille et on complète avec de l'eau bidistillée jusqu'à 500 ml.

Conditions spectrales :

Longueur d'onde : 318,4 nm

Largeur de la fente : 0,7 nm

Courant d'alimentation de la lampe : 10 mA.

Flamme : protoxyde d'azote-acétylène (réductrice).

Gamme d'étalonnage :

Pour les conditions opératoires décrites, la gamme d'étalonnage du vanadium dans les solutions aqueuses est linéaire jusqu'à une concentration de 0,5 mg/l.

Mode opératoire :

On introduit dans un bécher 400 ml d'eau à analyser et on ajuste le pH à $3,50 \pm 0,10$ (à l'aide de la solution tampon à pH = 9).

Remarque :

Le dosage du vanadium par la méthode décrite n'a pas révélé sa présence dans les échantillons.

Nous avons effectué des analyses de contrôles en concentrant au préalable par évaporation, notre échantillon. Ainsi, un volume d'eau de 500 ml est d'abord réduit à 40 ml, puis acidifié par addition de 2 ml de HCl afin de dissoudre le précipité apparu. Ce dosage de contrôle s'est révélé négatif.

II.9. Résumé des résultats expérimentaux.

Les résultats de dosage des éléments mineurs, en l'occurrence : Cr, Mn, Cu, Zn, Ni, Mo, sont rassemblés dans le tableau 24.

Tableau 24
Teneurs en éléments mineurs en [mg/l]
dans les eaux usées du laminoir à froid
(1. Sans acidification. 2. Après acidification.)

Date Elé- ments		6/2/88	17/2/88	5/3/88	16/3/88	23/3/88	10/4/88	23/4/88	10/5/88	28/5/88
Cr	1	0,201	0,550	0,390	0,842	0,820	0,221	0,560	0,413	0,512
	2	0,321	0,641	0,510	0,767	0,234	0,236	0,779	0,466	0,550
Mn	1	2,791	3,418	2,321	1,785	2,679	3,610	2,110	2,010	3,640
	2	3,345	4,240	3,110	2,132	2,337	4,291	5,387	2,351	5,425
Cu	1	0,130	1,082	0,980	0,726	0,145	0,268	0,241	0,213	0,345
	2	1,550	1,170	0,930	0,902	0,213	0,270	0,309	0,181	0,484
Ni	1	0,432	0,653	0,432	0,117	0,463	0,661	0,217	0,114	0,453
	2	0,550	0,728	0,983	0,320	0,536	0,714	0,527	0,412	0,588
Zn	1	0,646	1,022	1,60	0,550	0,091	0,182	1,214	0,512	0,317
	2	1,606	1,808	2,030	1,023	0,101	0,315	2,094	0,722	0,430
Mo	2	0,041	0,033	0,047	0,040	0,034	0,017	0,032	0,025	1,026

B. ANALYSE DES EAUX BRUTES ET DES EAUX USEES DE LA COKERIE.

Les conditions de prélèvement et de dosage sont identiques à celles décrites pour les eaux du laminoir à froid.

1. Analyse des eaux usées de la cokerie.

Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau 25

Tableau 25.

Résultats de dosage de cations de métaux
dans les eaux usées de la cokerie

Prélèvement du 09/02/88		Prélèvement du 14/02/88	Prélèvement du 20/02/88	Observations
Eléments	Concentration [mg/l]	Concentration [mg/l]	Concentration [mg/l]	
Calcium	28,480	33,010	29,650	Dilution
Sodium	2,025	3,44	2,714	"
Potas- sium	8,235	10,230	8,840	"
Magné- sium	12,016	13,550	12,40	"
Manga- nèse	0,0017	0,0048	0,0018	Sans dilu- tion
Zinc	0,0021	0,0032	0,0041	"

Les éléments suivants : Cu, Cr, Ni, Mo, V, Pb n'ont pu être détectés. Ceci est dû probablement soit à leurs faibles teneurs dans les eaux usées de la cokerie, soit à leur inexistence. Notons par ailleurs, que les composés organiques, tels que cyanures, phénols etc ..., constituent les principaux polluants dans les rejets de la cokerie [57]. Les résultats

de dosage du manganèse et du zinc étant très proches des limites de détection, les interférences du bruit de fond peuvent-être importantes et entraîner des imprécisions.

II. Analyse des eaux brutes d'alimentation.

Cette étude a été entreprise dans le but de déterminer exactement les quantités de polluants provenant des rejets des différents ateliers. Dans ce cas également, les dosages ont été obtenus avec les mêmes conditions analytiques et le même mode opératoire décrits dans la partie A (analyse des eaux usées du laminoir à froid). Le tableau 26 rassemble les résultats obtenus.

Tableau 26.

Résultats des dosages dans les eaux brutes d'alimentation (prélèvement du 23/03/88).

pH = 7,07 (au prélèvement)		pH = 3,62 (après acidification)		Observations
Eléments	Concentration [mg/l]	Concentration [mg/l]		
Calcium	29,460	30,370		Dilution
Magnésium	13,360	16,420		"
Sodium	3,211	3,880		"
Potassium	10,660	10,770		"
Fer total	4,831	5,720		"
Manganèse	0,012	0,020		Sans dilution
Cuivre	0,560	0,630		"
Chrome	-	-		"
Plomb	-	-		"
Nickel	-	-		"
Zinc	0,0801	0,083		"

La présence des éléments : Cr, Pb, Ni, n'a pas été mise en évidence, à cause probablement de leurs faibles teneurs ou de leur absence dans ces eaux.

C H A P I T R E IV

TRAITEMENT STATISTIQUE DES RESULTATS

Pour diminuer l'influence des erreurs dûes au hasard, nous avons effectué un nombre de dosages nécessaires pour un traitement statistique. Ceci nous permettra d'apprécier mieux le degré de précision des résultats.

L'analyse des éléments métalliques (majeurs et mineurs) sur une période de six mois nous a donné des résultats variables (tableau 28-32). Il nous a paru nécessaire d'appliquer le critère de DIXON, afin d'éliminer les résultats qui ne sont pas dans la même distribution.

La formule de la valeur moyenne (\bar{x}) est défini par :

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \cdot \sum_i^n x_i$$

L'erreur standard ou déviation standard (S) est donnée par la relation de la forme

$$S = \sqrt{\frac{\sum_m^n \sum_n (x_i - \bar{x})^2}{n - m}}$$

Où n est le nombre total de mesures et m est le nombre d'échantillons analysés.

Le calcul de l'incertitude ou erreur absolue est donnée par la relation :

$$\Delta x = \frac{s}{\sqrt{n}} + \frac{t_{(p,f)} \cdot S}{\sqrt{n}}$$

Où t, le critère de Student, dépend du nombre de degrés de liberté f et de la probabilité p. Pour les chimistes analystes, p = 0,95.

Les résultats du traitement statistique appliquée aux teneurs en éléments dans les eaux usées du laminoir à froid sont rassemblés dans le tableau 27.

TABLEAU 27

Éléments	n	m	\bar{x} [mg/l]	$\sum_{j=1}^m \sum_{i=1}^n (x_{ij} - \bar{x})^2$	S	Δx	$\bar{x} + \Delta x$ [mg/l]
Calcium	56	14	130,35	5503,39	10,41	2,78	130,35 \pm 2,78
Magnésium	40	10	27,467	58,380	1,395	0,448	27,467 \pm 0,448
Potassium	40	10	15,66	287,68	3,09	0,99	15,66 \pm 0,99
Sodium	36	9	5,95	60,11	1,49	0,45	5,95 \pm 0,45
Per total	32	8	20,37	428,56	4,22	1,52	20,37 \pm 1,52
Chrome total	36	9	0,641	0,594	0,148	0,449	0,050 \pm 0,449
Manganèse	40	10	2,934	26,498	0,939	0,301	2,934 \pm 0,301
Cuivre	36	9	0,281	0,258	0,098	0,038	0,281 \pm 0,038
Nickel	40	10	0,613	0,481	0,127	0,041	0,613 \pm 0,041
Zinc	36	9	1,689	10,319	0,535	0,162	1,689 \pm 0,162
Molybdène Air-C ₂ H ₂	56	14	0,025	0,009	0,015	0,005	0,025 \pm 0,005
Molybdène C ₂ H ₂ - N ₂ O	48	12	0,036	0,007	0,013	0,004	0,036 \pm 0,004

TABLEAU 28

DOSAGE DU CALCIUM					DOSAGE DU MAGNESIUM			
CONCENTRATIONS					CONCENTRATIONS			
n	x ₁	x ₂	x ₃	x ₄	x ₁	x ₂	x ₃	x ₄
1	133,20	133,20	132,67	133,00	27,745	28,405	27,665	29,121
2	130,66	132,40	132,45	131,20	36,182	36,178	36,175	36,185
3	132,05	134,32	134,61	131,10	26,719	26,719	26,720	26,722
4	119,39	122,31	121,04	120,47	22,305	22,310	22,312	22,313
5	110,40	110,45	110,50	110,45	28,103	28,112	28,115	28,110
6	148,30	148,31	148,31	148,31	28,748	28,752	28,750	28,750
7	130,85	129,58	131,10	130,16	28,232	28,228	28,229	28,231
8	143,60	140,54	139,29	138,18	29,359	29,361	29,362	29,358
9	133,25	133,58	132,32	134,70	26,132	26,129	26,130	26,129
10	127,84	133,50	136,26	130,49	27,018	27,021	27,019	27,022
11	142,25	138,11	137,82	140,38	25,669	25,671	25,668	25,672
12	111,64	112,07	116,13	113,16	26,417	26,421	26,423	26,420
13	122,88	123,53	123,63	122,24	21,016	21,015	21,018	21,015
14	127,34	135,80	127,46	133,15	22,072	22,073	22,072	22,075

TABLEAU 29

DOSAGE DU SODIUM					DOSAGE DU POTASSIUM			
CONCENTRATIONS					CONCENTRATIONS			
n	x_1	x_2	x_3	x_4	x_1	x_2	x_3	x_4
1	2,78	2,77	2,78	2,79	13,47	13,42	13,45	13,46
2	6,31	6,32	6,33	6,32	13,49	13,51	13,50	13,50
3	4,34	4,36	4,37	4,37	12,33	12,37	12,39	12,35
4	4,69	4,69	4,70	4,68	15,99	16,02	16,02	16,01
5	3,70	3,71	3,72	3,71	19,92	19,93	19,93	19,92
6	7,37	7,39	7,40	7,39	17,70	17,69	17,70	17,71
7	4,21	4,22	4,20	4,21	24,77	24,82	24,83	24,82
8	5,47	5,46	5,44	5,43	18,61	18,60	18,62	18,61
9	5,60	5,64	5,63	5,65	10,95	10,97	10,98	10,98
10	4,37	4,34	4,38	4,39	16,36	16,34	16,36	16,36
11	2,63	2,67	2,70	2,72	13,10	13,10	13,12	13,12
12	5,38	5,33	5,31	5,32	24,15	24,16	24,16	24,17
13	3,44	3,44	3,43	3,45	11,24	11,23	11,25	11,24
14	6,98	7,03	7,04	7,03	17,21	17,22	17,22	17,23

TABLEAU 30

DOSAGE DU CHROME					DOSAGE DU FER TOTAL			
CONCENTRATIONS					CONCENTRATIONS			
n	x ₁	x ₂	x ₃	x ₄	x ₁	x ₂	x ₃	x ₄
1	0,317	0,324	0,320	0,325	16,65	16,68	16,68	16,67
2	0,639	0,642	0,642	0,641	12,014	12,015	12,012	12,011
3	0,340	0,346	0,350	0,351	18,72	18,75	18,77	18,76
4	0,507	0,512	0,511	0,510	16,28	16,34	16,31	16,31
5	0,766	0,768	0,769	0,765	26,34	28,36	26,35	26,35
6	0,236	0,235	0,237	0,234	26,33	26,37	26,34	26,36
7	0,515	0,517	0,522	0,522	11,30	11,34	11,32	11,32
8	0,231	0,233	0,235	0,237	20,28	20,34	20,32	20,31
9	0,690	0,692	0,693	0,693	19,30	19,40	19,35	19,35
10	0,778	0,778	0,779	0,781	18,91	18,95	18,94	18,92
11	0,250	0,252	0,251	0,251	—	—	—	—
12	0,466	0,467	0,470	0,461	—	—	—	—
13	0,841	0,846	0,848	0,849	—	—	—	—
14	0,547	0,551	0,545	0,557	—	—	—	—

TABLEAU 31

DOSAGE DU MANGANESE					DOSAGE DU ZINC			
CONCENTRATIONS					CONCENTRATIONS			
n	x ₁	x ₂	x ₃	x ₄	x ₁	x ₂	x ₃	x ₄
1	3,343	3,344	3,346	3,347	1,606	1,608	1,605	1,605
2	4,240	4,241	4,240	4,239	1,808	1,805	1,813	1,808
3	3,916	3,915	3,917	3,916	1,751	1,753	1,752	1,752
4	3,108	3,111	3,111	3,110	2,039	2,031	2,032	2,028
5	2,132	2,132	2,133	2,132	1,021	1,024	1,024	1,023
6	3,474	3,478	3,479	3,477	2,313	2,315	2,312	2,316
7	3,336	3,338	3,337	3,337	0,101	0,102	0,101	0,100
8	4,292	4,290	4,289	4,293	0,313	0,316	0,317	0,316
9	2,830	2,832	2,831	2,831	1,849	1,851	1,856	1,857
10	5,387	5,388	5,386	5,387	2,092	2,094	2,098	2,093
11	2,687	2,689	2,690	2,686	0,233	0,234	0,234	0,235
12	2,353	2,349	2,352	2,350	0,722	0,724	0,722	0,721
13	2,137	2,134	2,136	2,132	0,218	0,221	0,219	0,218
14	5,422	5,424	5,428	5,428	0,428	0,432	0,431	0,429

FABEAU 32

DOSAGE DU CUIVRE					DOSAGE DU NICKEL			
CONCENTRATIONS					CONCENTRATIONS			
n	x ₁	x ₂	x ₃	x ₄	x ₁	x ₂	x ₃	x ₄
1	1,547	1,551	1,553	1,549	0,549	0,550	0,550	0,551
2	1,168	1,170	1,169	1,173	0,728	0,730	0,727	0,727
3	0,907	0,912	0,911	0,910	0,731	0,737	0,739	0,734
4	0,930	0,929	0,930	0,931	0,983	0,984	0,982	0,983
5	0,900	0,903	0,904	0,901	0,320	0,322	0,319	0,320
6	0,2004	0,195	0,198	0,199	0,333	0,334	0,336	0,333
7	0,211	0,214	0,213	0,214	0,536	0,535	0,537	0,536
8	0,278	0,268	0,270	0,270	0,712	0,713	0,717	0,714
9	0,271	0,274	0,275	0,272	0,681	0,684	0,686	0,685
10	0,304	0,310	0,311	0,308	0,528	0,527	0,526	0,527
11	0,303	0,302	0,300	0,298	0,572	0,571	0,572	0,578
12	0,178	0,183	0,181	0,182	0,412	0,410	0,413	0,413
13	0,301	0,301	0,300	0,302	0,328	0,326	0,329	0,329
14	0,484	0,484	0,485	0,483	0,587	0,588	0,589	0,588

TABLEAU 33

DOSAGE DU MOLYBDENE (C ₂ H ₂ - AIR)					DOSAGE DU MOLYBDENE (C ₂ H ₂ - N ₂ O)			
n	x ₁	x ₂	x ₃	x ₄	x ₁	x ₂	x ₃	x ₄
1	0,011	0,013	0,012	0,012	0,040	0,039	0,041	0,042
2	0,036	0,035	0,037	0,039	0,032	0,034	0,036	0,034
3	0,020	0,021	0,019	0,020	0,037	0,039	0,039	0,039
4	0,027	0,029	0,028	0,030	0,047	0,046	0,049	0,047
5	0,031	0,033	0,034	0,032	0,038	0,040	0,041	0,041
6	0,015	0,017	0,016	0,016	0,029	0,028	0,029	0,030
7	0,019	0,022	0,021	0,018	0,034	0,033	0,036	0,035
8	0,030	0,032	0,031	0,031	0,015	0,017	0,019	0,017
9	0,090	0,011	0,010	0,010	0,045	0,044	0,046	0,045
10	0,022	0,024	0,025	0,026	0,030	0,033	0,032	0,034
11	0,020	0,023	0,021	0,020	0,043	0,041	0,046	0,047
12	0,031	0,035	0,037	0,037	0,024	0,025	0,026	0,024
13	0,027	0,029	0,030	0,030	0,017	0,019	0,020	0,020
14	0,013	0,016	0,013	0,014	0,025	0,025	0,026	0,028

DISCUSSIONS ET CONCLUSION

L'étude, réalisée pendant six mois, concernant les rejets liquides de certains ateliers de l'usine sidérurgique d'El-Hadjar nous a permis de cerner les risques de pollution que présentent certains métaux pour les eaux de surfaces.

Notre travail a été essentiellement consacré à l'analyse des eaux rejetées par le laminoir à froid. Les résultats obtenus montrent que les éléments majeurs dosés existent avec des teneurs importantes. Toutefois, les alcalins (Na, K) et les alcalins-terreux (Ca, Mg), composants présents dans les eaux naturelles, existent dans les tissus animaux à des taux relativement élevés. Aussi, leur déficit dans l'organisme, entraîne des risques de maladie par carence, et des perturbations dans le métabolisme. La quantité de calcium présente dans les rejets du laminoir à froid, valant environ 4 fois celle de l'eau brute, varie autour de $130,35 \pm 2,78$ [mg/l]. Cet excès de calcium provient essentiellement du processus de neutralisation des eaux par la chaux éteinte.

L'autre élément majeur important, par sa teneur dans les eaux du laminoir à froid, est le magnésium. Sa concentration, double par rapport à celle de l'eau brute, oscille autour de $27,467 \pm 0,448$. Cette teneur ne présente aucun danger de pollution même si une teneur trop élevée peut causer un effet purgatif à l'homme. En effet, elle reste dans les normes permises en Europe : 30 mg/l. D'ailleurs, l'O.M.S. conseille une fourchette plus large : de 30 mg/l jusqu'à 150 mg/l.

Quant aux dosages des 2 alcalins en l'occurrence le Na et le K, montrent que les quantités trouvées dans les eaux usées du laminoir à froid varient respectivement autour de $5,95 \pm 0,45$ [mg/l] et $15,66 \pm 0,99$ [mg/l], et n'augmentent pas beaucoup relativement à l'eau de départ. Par conséquent, les quantités des alcalins et des alcalino-terreux rejetées dans les eaux du laminoir à froid ne présentent pas de risques majeurs pour la pollution de la nappe avoisinante.

Le fer total, dernier élément majeur dosé, se trouve avec une augmentation plus ou moins importante (de l'ordre de 5,5 mg/l dans l'eau de départ), la concentration trouvée est de $20,37 \pm 1,52$ [mg/l]. Cet élément joue également un rôle important dans l'organisme par ses combinaisons protéiniques et enzymatiques. Toutefois, les normes d'eau potable fixent sa teneur à 0,3 mg/l. l'O.M.S réduit encore cette valeur à 0,005 mg/l dans l'eau courante d'alimentation. D'autre part, sa concentration est limitée à 5 mg/l dans les rejets urbains (égouts). Il apparaît, donc que les eaux usées du laminoir à froid dépassent beaucoup les seuils de tolérance pour cet élément. Cependant, la toxicité du fer pour les êtres vivants n'est pas connue avec précision. Il semble que cette toxicité dépend de l'état chimique de l'atome ou du degré d'oxydation [10]. L'hydroxyde ferrique, par exemple, en précipitant se dépose sur les branchies des poissons et entraîne leur colmatage.

En ce qui concerne les éléments mineurs, les concentrations obtenues dans les eaux usées du laminoir à froid restent dans l'ensemble faibles.

Cependant, le Mn présente une teneur relativement élevée elle varie autour de $2,934 \pm 0,301$ [mg/l], et provient essentiellement des processus technologiques. En effet, il existe dans l'eau brute à l'état de trace. Cette teneur dépasse très largement les seuils établis par les normes de l'O.M.S, à savoir 0,1 mg/l. Bien que le Mn, à l'état de trace, peut-être bénéfique pour les organismes vivants. En excès, par contre, sa toxicité dépend de son état chimique. Il favorise, par exemple, la croissance des bactéries du groupe sidéro-bactériales (*Gallionella*) qui perturbent les filtres à sable et forment des dépôts dans les canalisations [3]. Par conséquent, la quantité de Mn présente dans ces eaux, peut présenter une menace de pollution.

Les deux autres obligo-éléments, Zn et Cu, jouent un rôle important dans certains processus enzymatiques et leur importance biologique est confirmée [10].

Le processus technologique du laminoir à froid semble rejeter le Zn, car sa teneur est double dans l'eau après usage elle est en moyenne de 1,689 mg/l avec une incertitude de 0,162. Cette quantité reste cependant faible comparée aux

normes en vigueur. Les normes américaines, pour l'eau potable, tolèrent jusqu'à 5 mg/l, alors que l'O.M.S. limite la barrière à 15 mg/l [4]. Les valeurs obtenues, dans le dosage du Cu, montrent que sa teneur dans l'eau ne varie pas après utilisation, elle est de l'ordre de 0,281 mg/l avec une incertitude de 0,038. Et cela reste conforme aux normes établies par l'O.M.S.

L'analyse du Ni révèle que l'atelier du laminoir à froid rejette une concentration moyenne de $0,613 \pm 0,041$ [mg/l]. Cette quantité provient vraisemblablement des équipements, composés d'alliages de Ni, utilisés dans cet atelier. Le Ni est présent dans l'eau de mer, d'après M. Pinta [10] à des concentrations de l'ordre de $5 \cdot 10^{-4}$ mg/l. La toxicité du Ni pour les eaux est provoquée par ses combinaisons avec les cyanures, et d'autres métaux tels le Hg, l'As et le Cr.

Le Cr, présent dans les eaux usées du laminoir à froid, avec une concentration moyenne de $0,641 \pm 0,449$ [mg/l], provient des rejets de l'atelier de galvanoplastie. Il peut présenter des degrés d'oxydation différents, mais l'état hexavalent est le plus toxique. Des normes de l'O.M.S donnent, à propos du Ni et du Cr, respectivement les valeurs 1 mg et 0,05 mg par litre d'eau potable. Ce qui montre que les eaux étudiées ne présentent pas de risques avec ces deux éléments.

Le Pb, a également été dosé dans les eaux usées du laminoir à froid. Le dosage a donné un résultat de l'ordre de 0,06 mg/l. Ce métal provient de la fusion des minerais, de la combustion des carburants etc..... Cette quantité de plomb dépasse très peu la limite établie par l'O.M.S. pour les eaux naturelles et largement celle pour les eaux de surface [3]. Il est à noter que les législations américaines et soviétiques divergent à ce sujet. Si notre résultat est toléré en U.R.S.S., il est à la limite de l'illégalité aux U.S.A. En conséquence, si cette quantité, rejetée dans ces eaux, n'est pas alarmante, il ne faudrait pas qu'elle augmente. Car le plomb est un élément de grande toxicité.

L'analyse du Mo a donné des résultats dont les valeurs sont proches de la limite de détection de l'appareil. La concentration trouvée est de $0,036 \pm 0,004$ [mg/l]. Ce qui prouve

l'état de trace de cet élément dans ces eaux. Le Mo est un oligo-élément dont la présence à l'état de trace peut avoir un rôle catalysant la synthèse de substances organiques dans les végétaux [57].

Cette étude des eaux usées du laminoir à froid montre que :

- Parmi les éléments majeurs dosés, seul le fer peut éveiller des inquiétudes, malgré la méconnaissance de sa toxicité.

- Parmi les éléments mineurs, le manganèse qui se présente menaçant en raison de sa concentration élevée.

Par ailleurs, nous avons analysé les eaux usées de la cokerie. Les éléments qui ont été dosés sont les suivants : Ca, Mg, Na, K, Mn et Zn. La comparaison des résultats obtenus avec les concentrations de ces éléments dans l'eau brute montre que les teneurs restent inchangées. Ceci prouve que les opérations effectuées à la cokerie ne rejettent pas ce genre d'éléments.

En conclusion, ce travail permet de tirer quelques enseignements. L'unité de la cokerie ne semble pas polluer les eaux par la présence de métaux. En revanche l'atelier du laminoir à froid dont les eaux usées renferme un grand nombre de métaux ; parmi lesquels le fer et le manganèse dépassent les normes prescrites par l'O.M.S. Ceci montre que la station de traitement des eaux du laminoir à froid n'élimine que partiellement la présence des polluants. Le pH des eaux à la sortie de cette station est de 5 à 7, ce qui permet le maintien de certains cations en solution. L'analyse de ces eaux usées a révélé la présence de certains métaux à l'état de trace tel que le Cr, le Ni, le Cu, le Zn, le Mo et le Pb. C'est pourquoi la spectrométrie d'absorption atomique s'est révélée comme la méthode appropriée pour ce travail. En effet, sa grande sensibilité a permis le dosage de ces traces (hormis le vanadium) avec une reproductibilité appréciable.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 - W.KUMPF, Erich SCHMIDT VERLAG, Berlin - Bielefeld,
1934 - 1983.
- 2 - Disposal of hazardous wastes. Report to Congress,
Washington D.C. U.S., Environmental Protection Agency.
Publ. No. SW - 115 - selon B. GLOWIAK ; E. KEMPA.
WINNICKI, T - PODSTAWY Ochrony Środowiska, PWN
Warszawa 1985.
- 3 - J. RODIER, L'analyse de l'eau, Dunod technique, Paris
1978.
- 4 - Organisation Mondiale de la santé, directives de qualités
pour l'eau de boisson, Genève 1985, Vol 1 p. 54.
- 5 - W.L.H. Moll, Taschenbuch für Umweltschutz I : Chemische
und technologische.
Informationen, U.T.B. Steinkopff, Darmstadt 1973.
- 6 - A. WALSH - Spet. Acta 1955, 7,2, 108.
- 7 - C.T.I. Alkemade et J.M.W. Milatz - J. opt. soc. Am.
1955, 45, 583.
- 8 - R. MAVRODI - Ncarlj et H. Boiteux - Flame spectroscopy,
1965, John Wiley , New-York, U.S.A.
- 9 - J.E. WINEFORDNER et T.J. VIKERS - Anal. Chem. 1964, 36,
10, 1939.
- 10 - M. PINTA, Tome II. Spectrométrie d'absorption atomique.
Application à l'analyse chimique - Masson et Cie, 1971
Chap.8 p 402-465.

- 11 - P. PRUVOT . Spectrophotométrie de flammes, Gauthier - Villars 1972, p 351 - 352.
- 12 - M. HOENIG ; S. DUPIRE ; R. WOLLAST. L'atomisation électrothermique en spectrométrie d'absorption atomique et son application dans les études de l'environnement. Technique et Documentation /Paris (1981), p 148-206.
- 13 - W.J. PRICE. Spectrochemical Analysis by Atomic Absorption. First published 1979 by Heyden and Son. Ltd. Reprinted 1983.
- 14 - N.T. BASTA, M.A. TABATABAI, J. Environ. Anal. 1985, 14, 450 - 455.
- 15 - T.L. MULLINS - Anal. chem. 1984, 165, 97 - 103.
- 16 - B. VOS, - Fresenius'Z , Anal. chem. 1985, 320, 556 - 561.
- 17 - M. TOMINAGA, K. BANSHO, UMEZAKI, Y. - Anal. Chim. Acta 1985, 169, 171-177.
- 18 - P.J. STATHAM - Anal. Chim. Acta 1985, 169, 149 - 159.
- 19 - S. YAMAGUCHI, K. UESUGI, NIPPON KAISSEI Gakkaish 1985, 329, 247 - 256 selon Anal. chem. 1987, 59 (12), 130.
- 20 - FUKUSHIMA - Ken, Eisei Kogai Kenkyu - sho Nempo 1985, 2, 105 - 111, selon Anal. Chim., 1987, 59 (12), 310.
- 21 - A. CORSINI, R. DIFRASCIA, O. HERMANN, Talanta 1985, 32, 791 - 795.
- 22 - T. HOB0, K. YAMADA, S. SUZUKI. - Anal. Science. 1986, 2, 361 - 364.
- 23 - S. NAKASHIMA, M. YAGI - Anal. Lett. 1984, 17, 1693-1703.

- 24 - N.J. KATALEVSKI, A.D. SEMENOV, A.M. ANIRANOV - Geokhim. Mater. 1983, 21, 60 - 66.
- 25 - S. GOHDA ; H. YAMAZAKI ; T. SHIGEMATSU. - Anal. Sci. 1986, 2, 37 - 42.
- 26 - F.B. CHORMANN, Jr.; M.J. SPENCER ; W.B. LYONS ; P.A. MAYESHI - Chem. Geol. 1985, 53, 25 - 30.
- 27 - I.A. CHEVTCHUK ; A.S. ALEMASOVA ; Treios - Espinosa, E.- ZAVOD. Lab. 1986, 52, 1 - 3.
- 28 - K. TERADA ; K. MATSUMOTO ; T. INABA. - Anal. Chim. Acta 1985, 170, 225 - 235.
- 29 - K. GRUDPAN ; C.G. TAYLOR - Analyst (London) 1984, 109, 585 - 8.
- 30 - B.J. KELLER ; M.E. PEDEN ; A. RATTONETTI. - Anal. Chem. 1984, 56, 2617 - 2618.
- 31 - R. PINEL ; M.Z. BENABDALLAH ; A. ASTRUC. ; M. ASTRUC. - Anal. Chim. Acta 1986, 181, 187 - 193.
- 32 - J. WEBSTER ; A. WOOD, Analyst (London), 1984, 109 1255 - 1258.
- 33 - S.M. NEMETS ; YU. I. TURKIN ; V.L. ZUEVA ; Tr. GL. Gaofiz. Obs. Im. A.I. Voeikova, 1985, 495, 136 - 141.
- 34 - V.M. ORESHKIN ; G.I. MALOPBEVA ; G.L. VNUKOVSKAYA. PETROKIN, O M ; YU. I. BELYAEV ; YU. A. ZOLOTOV. - Zh. Anal. Khim. 1985. 41, 481 - 485.
- 35 - D.T.E. HUNT, D.A. WINNARD. - Analyst (London) 1986, 111, 785 - 789.

- 36 - D. CHAKRABARTI, K.J. IRGOLIC, F. ADAMS.- Int. J. Environ. Anal. chem. 1984, 17, 241 - 256.
- 37 - D. CLIFFORD, L. CABER, S. CHOW, Proc - AWWA Water Qual. Technol. Conf., 11th, 1984, 223 - 36.
- 38 - M. YAMAMOTO, M. YASUDA, Y. YAMAMOTO - Anal. Chem. 1985, 57, 1382 - 1385.
- 39 - W. MAHER. - Anal. Lett. 1986, 19, 295 - 305.
- 40 - R. STURGEON et al. - Fresenius'Z. Anal. Chem. 1986, 323, 788 ; B. WELZ. - chem. Br. 1986, 22, 130.
- 41 - R.E. STURGEON, S.N. WILLIE ; S.S. BERMAN. - Anal. Chem. 1985, 57, 6 - 9.
- 42 - M.O. ANDREA. - Anal. Chem. 1984, 56, 2064 - 2066.
- 43 - L. COMPANELLA et al. - Rass. Chem. 1985, 37, 67.
- 44 - J. MARSHALL et al. - Anal. At. Spectrom. 1986, 1, 61 R.
- 45 - A. MONTEIL, B. WELTE, J. CARRE. - Analisis 1981, 9, 1-13.
- 46 - M. HOENIG et S. DUPIRE. - Analisis 1980, 8, 16 - 22.
- 47 - G.R. DJLUDE, G.C. SOKRA, D.L. PFEIL. - Spectroscopy, 2(4), 49 - 23.
- 48 - H.C. CLASSEN. Microchim. Acta 1986, 1, 159 - 170.
- 49 - YU. A. ZOLOTOV ; G. I. MALOFEEVA., PETRUKHIM, O.M. ; TIMERBAEV, A.R. - Pure and Appl. Chem. 1987, 59, 497-504.
- 50 - S. OLSEN ; L.C.R. PESSENDA ; J. RUZICKA. The Analyst 1983, 108, 905 - 917.

- 51 - K.R. LUM ; D.G. EDGAR. - Analyst 1983, 108, 918-924.
- 52 - Z. GROBENSKI ; D. WEBER ; B. WELZ ; J. WOLFF. - Analyst 1983, 108, 925 - 932.
- 53 - A.W. STRUEMPLER. - Adsorption Characteristics of Lead, Cadmium, Zinc and Nickel on Borosilicate Glass. - Anal. Chem., 1973, 45, 2251 - 2254.
- 54 - W.G. KING ; J.M. RODRIGUEZ ; C.M. WAIL. - Losses of trace concentrations of cadmium from aqueous solutions during storage in glass containers. - Anal. chem. 1974, 46, 771 - 773.
- 55 - R. WAGNER. Sampling and Sample Preparation - Z. Anal. Chem., 1976, 282, 315 - 321.
- 56 - P.W. WEST ; J.K. CARLTON. Extraction of lead iodide by methyl isopropyl ketone. Anal. Chim. Acta 1952, 6, 406 - 411.
- 57 - A. GROSS, Engrais, La Maison Rustique. Paris (1979).