



N° Réf : .....

## Centre Universitaire Abdelhafid Boussouf de Mila

Institut des Sciences et de la Technologie

Département des sciences et Techniques

Projet de Fin d'Etude préparé En vue de l'obtention du diplôme  
**LICENCE ACADEMIQUE**  
En Hydraulique  
Spécialité : Sciences Hydrauliques

**Thème :**  
**HYDROCHIMIE DES EAUX DE SURFACE**  
**( MATÉRIELS ET MÉTHODES )**

Préparé par :

**DERRADJI OUAFAA**  
**BOUGOFFA SOUÂD**  
**BENASKEUR ROUKIA**  
**BENNOUR HANANE**

Dirigé par :

**Mr : KEMOUKH SAMI**

**Année Universitaire : 2014/2015**

## *Remerciement*

*Nous remercions en premier lieu ; notre dieu qui a éclairé nos itinéraire du savoir, de nous avoir donné la force et la patience de terminer ce travail.*

*Nous tenons à remercier chaleureusement nos rapporteur, Monsieur le professeur KAMOUKH SAMI qui a accepté de diriger ce travail, nous lui exprime ici toute nos gratitude ; nous tenons à remercier votre encadrement et votre bienveillance pendant ce travail.*

*L'attention, le respect et le professionnalisme de tous les membres de l'équipe des enseignants ont contribué à ce qu'on acquiert de nouvelles habitudes, de bonnes conduites et du savoir.*

*Nous remercions les étudiants de la promotion 2015 du département Hydraulique.*

# *Dédicace*

*Je dédie ce travail fruit de mes années d'études*

*A mes très chers parents ma mère « Semicha » et mon père « Athmane », en leurs adressant mes plus vifs remerciements pour leur amour et soutien qu'ils m'ont apporté durant toutes années d'études.*

*A mes chères frères : Toufik, Fouad.*

*A mes chères sœurs: Monira, Karima, Soumia, Manel et Amina.*

*Et petites enfants: Malek, Mélissa, Chaima, Abd'Allah.*

*A toute ma familles.*

*A toutes mes amies : Wafaa, Hanane, Roukia. Groupe de hydraulique.*

*A mon binôme.*

*A tous ceux et celles dont j'ai oublié le nom qu'ils me pardonnent cet oubli.*

*Souâd*

# *Dédicace*

*Je dédie fruite de mon travail :*

*Aux deux plus chère être dans ma vie, ma mère« Simoucha » et mon père« Abd Elkader ». Pour l'amour et l'aide qu'ils m'ont fait entourer.*

*A mes soeurs et mon chère frère.*

*A toute la famille DERRADJI, surtout mon cousin Saïd,*

*Ibrahime et Abd Elaziz.*

*Belle petite enfant : Ahmed Yassine, Oumaima et Rahil.*

*A tout mes amis*

*A tout mes collègues de la promotion de la licence Hydraulique.*

*A mon binôme.*

*Wafaa*

# SOMMAIRE

	Page
<b>Introduction Générale</b>	
1. Définition de l'eau.....	02
2. Définition de l'hydrochimie.....	02
3. Prélèvement de l'eau et conservation.....	03
4. Principaux renseignements à fournir pour une analyse d'eau.....	07
5. Principales analyse à effectuer sur site.....	07
<b>Chapitre I : Les paramètres des eaux physico-chimique</b>	
<b>I .1. Les paramètres physiques des eaux.....</b>	<b>11</b>
<b>I .1.1. La température :.....</b>	<b>11</b>
<b>I .1.2. Le potentiel hydrogène (ou pH) :.....</b>	<b>11</b>
<b>I .1.2.1. PH des eaux naturelles.....</b>	<b>12</b>
<b>I .1.3. La conductivité électrique .....</b>	<b>12</b>
<b>I .1.3.1. Unité de mesure .....</b>	<b>12</b>
<b>I.2. Les paramètres chimiques des eaux.....</b>	<b>14</b>
<b>I.2.1. Les éléments majeurs.....</b>	<b>14</b>
<b>I.2.1.1. les cations .....</b>	<b>14</b>
<b>I.2.1.1.a.Le calcium : Ca<sup>++</sup> .....</b>	<b>14</b>
<b>I.2.1.1.b.Le Magnésium : Mg<sup>++</sup> .....</b>	<b>14</b>
<b>I.2.1.1.c.Le Sodium : Na<sup>+</sup> .....</b>	<b>14</b>
<b>I.2.1.1.d.Le Potassium K<sup>+</sup> .....</b>	<b>14</b>
<b>I.2.1.2.les anions .....</b>	<b>14</b>
<b>I.2.1.2.a. Les Chlorures : Cl<sup>-</sup> .....</b>	<b>14</b>
<b>I.2.1.2.b. Les sulfates : SO<sub>4</sub><sup>-</sup> .....</b>	<b>15</b>

<b>I.2.1.2.c. Les bicarbonates : <math>\text{HCO}_3^-</math></b> .....	15
<b>I.2.2. Les éléments en traces</b> .....	15
<b>I.2.2.1. Le fer</b> .....	15
<b>I.2.2.2. Le Cuivre</b> .....	15
<b>I.2.2.3. Le Aluminium</b> .....	15

## **Chapitre II : Méthodes analytique pour faire des dosages par la méthode volumique**

<b>II.1. Détermination de l'alcalinité 'Méthode volumétrique' Les hydrogencarbonates <math>\text{HCO}_3^-</math> et les carbonates <math>\text{CO}_3^{2-}</math></b> .....	17
<b>II.1.1. Dosage des ions <math>\text{CO}_3^{2-}</math></b> .....	17
<b>II.1.1 .a. Méthode de dosage</b> .....	17
<b>II.1.2. Dosage des ions <math>\text{HCO}_3^-</math></b> .....	17
<b>II.1.2.a. Méthode de dosage</b> .....	18
<b>II.2. La dureté totale en <math>\text{Ca}^{2+}</math> et <math>\text{Mg}^{2+}</math></b> .....	18
<b>II.2.1. Dosage des ions <math>\text{Ca}^{2+}</math> et <math>\text{Mg}^{2+}</math> par le coffret Merck</b> .....	18
<b>II.2.1.a. Méthode de dosage</b> .....	18
<b>II.2.2. Dosage au laboratoire des ions <math>\text{Ca}^{2+}</math> et <math>\text{Mg}^{2+}</math> dans l'eau par complexométrie</b> .....	18
<b>II.2.2.a. Description de la réaction</b> .....	18
<b>II.2.2.a.1. Méthode de dosage</b> .....	19
<b>II.2.2.b. Dosage des ions <math>\text{Ca}^{2+}</math> seuls</b> .....	19
<b>II.2.2.b.1. Méthode de dosage</b> .....	19
<b>II.2.2.c. Calcul de la concentration en ions <math>\text{Mg}^{2+}</math></b> .....	19
<b>II.2.2.d. Application aux eaux de rivière</b> .....	19
<b>II.3. Les ions chlorures</b> .....	20
<b>II.3.1. Dosage des chlorures par le coffret Merck</b> .....	20
<b>II.3.1.a. Méthode de dosage</b> .....	20

<b>II.3.2.</b> Dosage des ions $\text{Cl}^-$ par potentiométrie .....	21
<b>II.3.2.a.</b> Description de la méthode .....	21
<b>II.3.2.a.1.</b> Méthode de dosage .....	21
<b>II.4. Les phosphates</b> .....	21
<b>II.4.1.</b> Dosage des phosphates avec le réflectomètre Merck .....	22
<b>II.4.1.a.</b> Méthode de dosage .....	22
<b>II.4.2.</b> Mesure .....	22
<b>II.5. Les sulfates</b> .....	22
<b>II.5.1.</b> Dosage des sulfates .....	23
<b>II.6. Les ions sodium et potassium</b> .....	23
<b>II.6.1.</b> Dosage des ions $\text{K}^+$ avec le réflectomètre Merck .....	23
<b>II.6.1.a.</b> Méthode de dosage .....	23
<b>II.6.2.</b> Mesure .....	24
<b>II.6.3.</b> Estimation de la concentration des ions $\text{Na}^+$ .....	24
<b>II.7. Les ions ammonium <math>\text{NH}_4^+</math>, les nitrites <math>\text{NO}_2^-</math> et les nitrates <math>\text{NO}_3^-</math></b> .....	24
<b>II.7.1.</b> Dosage de l'ammonium avec le réflectomètre Merck .....	25
<b>II.7.1.a.</b> Méthode de dosage .....	25
<b>II.7.2.</b> Dosage des nitrites avec le réflectomètre Merck.....	25
<b>II.7.2.a.</b> Méthode de dosage .....	25
<b>II.8. Matériel</b> .....	26

## Conclusion Général

<b>Conclusion</b> .....	28
-------------------------	----

<b>Liste des tableaux</b>	<b>Page</b>
<b>Tableau 1: Principales analyses à effectuer sur le site.....</b>	09
<b>Tableau 2: Comparaison des échelles de température celsius, fahrenheit et kelvin.....</b>	11
<b>Tableau 3: Types d'origine de PH des eaux naturelle.....</b>	12
<b>Tableau 4: Facteur de correction f 20°.....</b>	13
<b>Tableau 5: Préparer l'échantillon à mesurer et l'échantillon à blanc (PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>).....</b>	22
<b>Tableau 6: Préparer l'échantillon à mesurer et l'échantillon à blanc (K<sup>+</sup>).....</b>	23
<b>Tableau 7: Matériels.....</b>	26

<b>Liste des figures</b>	<b>Page</b>
<b>Figure 1: Courbe théorique de pourcentage de chaque espèce en fonction du PH.....</b>	17

*Introduction*  
*Générale*

**1) L'eau** est un élément sous forme liquide en conditions standards (température et pression ambiante), composé sous sa forme pure de molécules qui associent deux atomes d'hydrogène et un atome d'oxygène sous la forme  $H_2O$ .

L'eau, sous sa forme liquide, est essentielle aux organismes vivants à la fois pour ses caractéristiques mécaniques et ses propriétés chimiques. Ces êtres vivants peuvent par conséquent être composés jusqu'à 97% d'eau.

D'un point de vue chimique, l'eau dissout la majorité des corps solides et facilite ainsi les réactions chimiques. L'eau est en effet un solvant essentiel, parfois qualifié de « solvant universel ».

C'est d'ailleurs la présence permanente d'eau liquide qui permet de définir la zone habitable où il est possible de découvrir une forme de vie extraterrestre comparable à celle que nous connaissons.

**L'eau** au contact des terrains qu'elle rencontre, se charge en divers éléments qui vont influencer sur sa qualité. Certains de ces éléments sont présents naturellement dans le sol, et vont définir la qualité « naturelle » de l'eau brute.

Ainsi l'eau à l'état naturel peut contenir :

- Des matières organiques,
- Des sels dissous provenant des terrains traversés (calcium, magnésium, sodium, potassium, bicarbonates, sulfates, chlorures, et métaux lourds, ...).
- Des particules en suspension.
- D'autres éléments sont d'origine anthropique.

La qualité des eaux continentales est dépendante d'un certain nombre de paramètres, dont la quantité en présence (concentration en éléments traces) va définir l'état de la qualité de l'eau. [2]

**2) Hydrochimie** c'est l'étude de la chimie des eaux (superficielles ou souterraines), étudie les processus chimiques qui affectent la distribution et la circulation des composés chimiques des eaux. Pour cela l'hydrochimie se sert essentiellement de la chimie (thermodynamique, acides-bases, précipitations-dissolutions, oxydation-réduction, interactions entre différentes phases, etc.), mais aussi de la biologie et de la géologie .

L'interprétation de la composition chimique permet de comparer les eaux entre elles et de résoudre des problèmes d'alimentation de la nappe de drainage et d'écoulement , l'étude de la composition chimique de l'eau est un moyen d'investigation et d'étude des eaux souterraine ou de surface particulièrement intéressant, l'interprétation des analyses chimiques permet de comparer des différentes analyse d'eau et d'établir la classification des eaux souterraines ou de surfaces.

On peut également ranger dans l'hydrochimie les techniques et protocoles d'échantillonnage des eaux, l'étude de la pollution des milieux aquatiques et de nombreuses autres applications qui sont devenues des sciences à part entière au vu de leur complexité. [3]

### 3) Prélèvement de l'eau et conservation

En dehors des études de contrôle et des recherches scientifiques, la plupart des prélèvements d'eau résultent de l'application des textes législatifs et réglementaires ayant pour objet l'hygiène publique, la lutte contre la pollution, la surveillance des installations classées et des stations de traitement, la police des eaux, etc.

Le prélèvement d'un échantillon d'eau est une opération délicate à laquelle le plus grand soin doit être apporté ; il conditionne les résultats analytiques et l'interprétation qui en sera donnée. L'échantillon doit être homogène, représentatif et obtenu sans modifier les caractéristiques physico-chimiques de l'eau (gaz dissous, matières en suspension, etc.). Etant donné que dans la plupart des cas le responsable du prélèvement n'est pas l'analyse, il convient que le préleveur ait une connaissance précise des conditions du prélèvement et de son importance pour la qualité des résultats analytiques.

Globalement, il est donc nécessaire de mettre en place une organisation structurée, de disposer d'un personnel qualifié, de développer une méthodologie adaptée à chaque cas, de procéder à un choix judicieux des points de prélèvement et d'utiliser le matériel convenable. De toute façon, les résultats de l'analyse ne seront exploitables que si le prélèvement a un caractère représentatif ; pour cela, se reporter au chapitre concernant l'utilisation des statistiques en hydrologie.

En outre, s'il est bien évident qu'un prélèvement correct est indispensable à l'obtention de résultats analytiques significatifs, il est tout aussi important de connaître le devenir de l'échantillon entre le prélèvement et l'arrivée au laboratoire.

Le prélèvement instantané n'est qu'un reflet de la composition de l'eau qui a un caractère évolutif, surtout vis-à-vis des phénomènes de pollution. Une meilleure appréciation de ces variations peut résulter d'une multiplication des prélèvements, mais ceci constituera une sujétion matérielle et financière. Le prélèvement en continu, grâce à des dispositifs automatiques dont il existe de nombreux types dans le commerce peut donner une représentation moyenne de ces phénomènes qui n'est toutefois pas une photographie de l'amplitude des variations, celles-ci pouvant être écrêtées. Les erreurs susceptibles de rendre difficile l'interprétation des résultats sont plus souvent liées à un échantillonnage non satisfaisant qu'à des erreurs analytiques proprement dites. En pratique, le préleveur évitera de constituer un échantillon moyen s'étalant sur plus de 24 heures.

Le matériel de prélèvement doit faire l'objet d'une attention particulière. L'emploi de flacons neufs en verre borosilicaté ou en polyéthylène haute densité (PEHD) avec des bouchons en téflon lavés avec une solution détergente à chaud et rincés avec de l'eau **démonisée** puis séché, est recommandé. Ces flacons sont susceptibles de réutilisation après un lavage adéquat si l'échantillon n'est pas excessivement pollué. Les flacons destinés au prélèvement pour l'analyse des éléments minéraux seront traités à l'acide nitrique environ N, puis rincés abondamment, égouttés, fermés mais non séchés. Le maintien d'une atmosphère humide permet, par rinçage du flacon au moment du prélèvement, d'éliminer une contamination éventuelle du flacon. Pour les lavages, il convient d'employer des détergents sans phosphates, bore, etc., pour ne pas contaminer les échantillons. L'emploi de mélange sulfochromique est à bannir du fait de la transformation du chrome 6 en chrome 3 facilement adsorbé par le verre et en raison de la toxicité du réactif. S'il s'agit de doser des éléments organiques, le traitement par détergent approprié pour laboratoire suivi des rinçages habituels est à pratiquer. Au moment du prélèvement, pour l'analyse chimique, les flacons seront de nouveau rincés 3 fois avec de l'eau à analyser puis remplis jusqu'au bord. Le bouchon sera placé de telle façon qu'il n'y ait aucune bulle d'air et qu'il ne soit pas éjecté au cours du transport.

L'usage de flacons jetables en verre ou en matière plastique s'est largement répandu, en raison des facilités qu'ils présentent pour le transport et de la possibilité de leur usage unique étant donné leur prix compétitif. Leur nettoyage étant délicat, leur réemploi de contamination résiduelle. Les flacons neufs doivent normalement être traités à l'acide nitrique dilué au 1/10, rincés à l'eau déionisée jusqu'à cessation de toute acidité au papier de tournesol (\*). En raison d'une possibilité d'adsorption de certains produits organiques (hydrocarbures, pesticides) et de certains éléments minéraux (phosphore...), leur emploi n'est pas recommandé pour ces dosages. Leur perméabilité peut également présenter quelques inconvénients pour le dosage des gaz dissous. Toutefois, les prélèvements d'eau destinés à une mesure de radioactivité seront obligatoirement effectués dans des flacons en polyéthylène. Enfin, sauf cas très particulier, l'utilisation de récipients métalliques est à déconseiller, en raison des problèmes de corrosion. Pour les analyses bactériologiques, les flacons en verre seront stérilisés par la chaleur, soit à l'autoclave à 120°C pendant 1 heure, soit four pasteur à 180°C pendant 1 h 30. La stérilisation des flacons en matière plastique peut s'effectuer par irradiation (rayonnements  $\gamma$  ou électrons accélérés) avec une dose intégrée de 25 kGy (2,5 Mrad). Dans toute la mesure du possible, il convient d'éviter le réemploi des flacons et surtout le mélange des flacons utilisés pour les analyses d'eau potable avec ceux utilisés pour des eaux industrielles, des eaux de rejets, des eaux de surface, etc. Le mode de prélèvement variera l'origine de l'eau. Dans le cas d'une rivière, d'une nappe ouverte, d'un réservoir, d'une citerne, la bouteille sera plongée à une certaine distance du fond (50 cm) et de la surface, assez loin des rives ou des bords ainsi que des obstacles naturels ou artificiels, en dehors des zones mortes, et en évitant la remise en suspension des dépôts.

Dans le cas d'un lac ou d'une retenue d'eau, il y a lieu de choisir plusieurs points de prélèvements et, en chacun d'eux, de prélever plusieurs échantillons à différentes profondeurs pour tenir compte de l'hétérogénéité verticale et horizontale. S'il est nécessaire de se servir d'un vase intermédiaire pour le prélèvement, ce vase sera au préalable lavé et rincé soigneusement. Il existe de dispositifs permettant d'ouvrir les flacons à un niveau déterminé et ainsi de prélever l'eau en un point donné. Le mélange de plusieurs échantillons ainsi recueillis peut donner un échantillon moyen.

Dans le cas d'une eau souterraine, deux cas très différents peuvent se présenter. S'il s'agit d'un captage ou d'un puits équipé d'une pompe, les prélèvements se situeront normalement au terme d'une épreuve de pompage ininterrompue d'une durée totale de l'ordre de 30 heures ou, tout au moins à la fin de la dernière journée d'une série de trois journées consécutives de pompage de 10 heures. S'il s'agit d'une source aménagée, effectuer le prélèvement au trop plein, sinon il convient de procéder à un aménagement provisoire.

Dans le cas de prélèvement à un robinet, si le but est le contrôle de l'eau distribuée, il est indispensable d'attendre que l'eau en stagnation dans les canalisations soit éliminée. En pratique, il convient d'ouvrir le robinet à débit maximum pendant 5 à 10 secondes puis de le ramener à un débit

oyen pendant 2 minutes. Présenter alors la bouteille sous le robinet sans l'avoir refermé. Par contre, si le but de l'analyse est de contrôler la concentration de certains éléments relargués par la canalisation, tels que zinc, plomb, cuivre, il convient de laisser l'eau stagner dans celle-ci pendant tout la nuit et de prélever l'eau immédiatement à l'ouverture du robinet.

Il existe dans le commerce des systèmes de prélèvement automatiques permettant d'effectuer des prélèvements représentatifs en fonction du temps et des débits; ils sont dans ce dernier cas asservis à leur débit-mètre fixe ou mobile.

Le volume nécessaire pour une analyse complète d'eau varier de 2 à 5 litres, non compris prélèvements spéciaux. Sauf pour certaines déterminations particulières à pratique sur place (oxygène dissous, PH, potentiel d'oxydo-reduction, température ), l'analyse n'a pas un caractère extemporané.

Le prélèvement subira obligatoirement un certain temps de transport et une éventuelle attente au laboratoire avant la mise en route analytique. Ces temps devront être réduits au minimum. Pendant cette période, des phénomènes chimiques et bactériologiques peuvent conduire à des précipitations secondaires par changement de valence, des adsorptions sur les parois des récipients, des photodécompositions, des volatilisations, des biodégradations, d'où la nécessité d'employer des adjuvants de conservation de réunir des conditions de température et d'obscurité favorables. En particulier, les éléments minéraux considérés comme toxiques ayant des concentrations maximales admissibles très faibles sont d'erreurs do sages significatives. En effet, ces éléments peuvent exister à plusieurs degrés d'oxydation, sous forme soluble, insoluble, complexée, ou encore plus ou moins adsorbée sur les matières en suspension.

Dans le cas d'analyses de métaux lourds, deux cas peuvent se présenter : s'il s'agit du dosage total de l'élément soluble et insoluble, le prélèvement sera effectué en présence d'acide nitrique de très grande pureté, s'il s'agit de doser le métal en solution, le prélèvement sera d'abord filtré avant l'addition d'acide nitrique.

D'une façon générale, le transport à la température de 4°C et à l'obscurité dans des emballages isothermes permet d'assurer une conservation satisfaisante. Dans les eaux ayant subi un traitement de désinfection, le chlore et les composés chlorés peuvent entraîner une perturbation dans les dosages, en particulier dans les dosages par spectrométrie d'absorption moléculaire et l'analyse bactériologique. Cet oxydant pourra être éliminé par de petites quantités de thiosulfate de sodium introduit dans le deuxième cas avant la stérilisation du flacon de prélèvement. De même, les traitements au cuivre ou à l'argent étant susceptibles de gêner le contrôle bactériologique, ces éléments seront bloqués par l'ajout d'une solution d'acide éthylène-diamine tétracétique.

Pratiquement, convient de se reporter au tableau ci-joint pour le choix de récipients à utiliser, pour le volume minimum à prélever en fonction du type d'analyse, et pour les dispositions à prendre pour la conservation de prélèvements.

Avant de procéder aux opérations analytiques, il est essentiel que toutes les dispositions soient prises pour que les résultats donnent bien une représentation exacte de la composition de l'eau. Le jugement et l'expérience de l'analyste auront donc une très grande importance pour préciser l'origine de la turbidité et définir les opérations ultérieures à pratiquer.

En ce qui concerne les eaux provenant des réseaux d'alimentation, on se trouve rarement en présence d'une turbidité significative et de précipitations accessoires. L'analyse pourra alors être

pratiquée directement sur l'échantillon. Par contre, les eaux de surface et de certains captages peuvent donner lieu à des prélèvements ayant une turbidité marquée, que celle-ci soit préexistante au moment de prélèvement ou qu'elle se soit développée à la suite de phénomènes secondaires. De toute façon, en présence d'une turbidité significative, les résultats analytiques pourront être faussés par le manque de d'homogénéité du prélèvement même après remise en suspension, par la difficulté des mesures effectuées par spectrophotométrie d'absorption moléculaire, par gravimétrie, etc. ; il sera alors nécessaire de séparer les matières en suspension. L'analyste, qui aura fait son choix dans les méthodes proposées, sera à même de retenir le procédé mieux adapté et le plus susceptible de fournir un échantillon représentatif de l'eau. Il aura cependant à se préoccuper de la fixation de certains éléments à l'état de traces sur les précipités et les dispositifs filtrants et il devra indiquer, dans le bordereau d'analyse, le mode opératoire choisi. Pour la filtration il est fréquemment fait usage de membranes d'un diamètre de pores de 0,45  $\mu\text{m}$ . Il est admis qu'après une filtration ce type de filtrat ne contient plus de formes particulaires. Il conviendra de s'assurer par des tests que le filtre utilisé n'est pas susceptible d'introduire des éléments traces.

La périodicité des analyses est fonction :

- de la population desservie ; plus celle-ci sera grande, plus la fréquence d'analyses sera accrue ;
- de la qualité de l'eau proprement dite, en particulier si celle-ci est soumise à des pollutions permanentes ou occasionnelles ;
- du choix des paramètres analytiques représentatifs de la pollution générale comme l'oxygène dissous, les matières en suspension, les germes de pollution fécale, etc., ou d'une pollution particulière liée à des rejets (métaux toxiques, produits organiques, etc.).

La systématisation d'un contrôle analytique fréquent reposant sur des analyses poussées se heurte rapidement à des problèmes matériels et financiers sans forcément permettre la solution des problèmes d'hygiène publique proprement dits.

Pour faciliter le travail de l'analyste et l'exploitation des résultats tout en évitant les erreurs, il convient d'étiqueter ou de numéroter très soigneusement les prélèvements. Chaque flacon doit être accompagné d'une fiche signalétique permettant de rassembler les renseignements utiles au laboratoire ainsi que les observations relevées au cours des opérations. Il est aujourd'hui possible de transmettre des informations saisies sur le terrain directement au laboratoire par voies informatiques.

La liste suivante n'a pas un caractère exhaustif, mais elle peut servir d'aide-mémoire au responsable.

#### 4) Principaux renseignements à fournir pour une analyse d'eau

- 1) Identité du préleveur.
- 2) Date et heure du prélèvement.
- 3) Particulier ou autorité demandant l'analyse.
- 4) Motif de la demande d'analyse (analyse initiale ou contrôle périodique, pollution, intoxication, épidémie, etc.) et usages de l'eau (boisson, lavage, abreuvement, incendie, industrie, etc.).
- 5) Ville ou établissement que l'eau alimente ; le cas échéant, le type de traitement utilisé.
- 6) Nom du point d'eau et localisation précise.
- 7) Origine de l'eau (source, puits, forage, rivière, lac, barrage, citerne, etc.).  
Aspect particulier (couleur, débris, irisation, odeur, etc.).
- 8) Température de l'eau à l'émergence et celle de l'atmosphère au moment du prélèvement.  
Conditions météorologique du moment (précipitations, vent, pression atmosphérique, etc.).
- 9) Débit approximatif à la minute ou à la seconde. Dans le cas d'une nappe souterraine, préciser la profondeur et l'épaisseur de cette nappe, la durée du pompage et le débit, le nombre de renouvellements de l'eau d'un piezomètre avant prélèvement.
- 10) Nature géologique des terrains traversés, aspect du milieu naturel.
- 11) Causes de souillures permanentes ou accidentelles auxquelles l'eau paraît exposée (établissement agricole ou industriel, rejet de ville ou d'usine, puits perdu, cimetière, etc.).
- 12) Enregistrer les remarques des usagers ou riverains concernant les variations d'aspect ou de débit ainsi que les modifications provoquées par les pluies ou la fonte des neiges.

#### 5) Principales analyse à effectuer sur site

De nombreuses *réactions* (chimique, physique ou biologique) peuvent se produire au sein d'un échantillon destiné à l'analyse, modifiant sensiblement les concentrations certains éléments. Les principaux facteurs de variation sont associés :

- aux variations de températures et de pression, influençant en particulier la solubilité des gaz dissous dans l'eau,
- à la dissolution d'anhydride carbonique, qui pourra provoquer des modifications du PH et éventuellement de la conductivité,
- à des réactions de dégazage, affectant par exemple la teneur en oxygène dissous ou encore la concentration de composés hautement volatils (Hg, cyanures, solvants chlorés, trihalométhanes...),
- à des réactions d'oxydation par l'oxygène dissous (par l'oxygène de l'air ou par celui présent dans l'échantillon), réactions qui peuvent affecter aussi bien des composés des minéraux (Fe " par exemple) que des molécules organiques,
- à la dissolution d'oxygène, modifiant sa teneur dans le milieu avec éventuellement des incidences sur les perturbations par oxydation,
- à des réactions de précipitation, souvent influencées par des variations de pH, elles-mêmes généralement associées à des variations de la teneur en anhydride carbonique dissous.

Nombre de ces réactions étant excessivement rapides, des modifications significatives peuvent se produire en quelques minutes. Une analyse in situ ou sur site s'impose donc pour certaines analyses (voir tableau «principales analyse à effectuer sur le site»), l'analyse sur site devant être effectuée dans les 5 minutes qui suivent le prélèvement. Pour d'autres éléments, ce sont les moyens de conservation des échantillons, mis en œuvre sur le site lors du prélèvement, qui garantiront une absence d'évolution des paramètres au cours du temps (cf. A-1.1).

Dans le cas des eaux destinées à la consommation humaine ayant subi un traitement de désinfection, il conviendra également d'effectuer le dosage des teneurs résiduelles en désinfectant immédiatement près le prélèvement, les réactions entre ces molécules oxydantes et les divers composés présents dans l'eau traitée (cellules bactériennes, mais aussi composée minéraux ou organiques) se poursuivant sur des durées très longues.

**Tableau 1: Principales analyses à effectuer sur le site[5]**

<b>Paramètre</b>	<b>Analyse sur site Indispensable</b>	<b>Analyse sur site souhaitable</b>
<b>PH</b>	X	
<b>Conductivité</b>		X
<b>Température</b>	X	
<b>Oxygène dissous</b>	X	
<b>Turbidité</b>		X
<b>Potentiel Redox</b>	X	
<b>Anhydride carbonique Dissous</b>		X
<b>Couleur</b>		Pour les eaux souterraines riches en Fe "
<b>Odeur</b>		Analyse qualitative si nécessaire
<b>Teneurs résiduelles en oxydant :</b>		
<b>Cl<sub>2</sub></b>		
<b>Br<sub>2</sub></b>	X	
<b>Chloramines</b>		
<b>O<sub>3</sub></b>		
<b>ClO<sub>2</sub> + ClO<sub>2</sub><sup>-</sup></b>		

*Chapitre I*  
*Les paramètres*  
*physico-chimiques*  
*des eaux*

## **I.1. Les paramètres physiques des eaux :**

### **I.1.1. La température :**

La température est une grandeur physique mesurée à l'aide d'un thermomètre et étudiée en thermométrie. Dans la vie courante, la température est une variable importante dans d'autres disciplines : météorologie et climatologie, médecine, chimie, et hydrochimie. L'échelle de température la plus répandue est le degré Celsius, dans laquelle la glace (formée d'eau) fond à 0 °C et l'eau bout à environ 100 °C dans les conditions standard de pression. Dans les pays utilisant le système impérial (anglo-saxon) d'unités, on emploie le degré Fahrenheit où la glace fond à 32 °F et l'eau bout à 212 °F. L'unité du système international d'unités (SI), d'utilisation scientifique et définie à partir du zéro absolu, est le kelvin dont la graduation est presque identique à celle des degrés centigrades. Comparaison des échelles de température Celsius, Fahrenheit et Kelvin: zéro absolu, points de fusion de la glace et d'ébullition de l'eau dans les conditions de pression standard

**Tableau 2: Comparaison des échelles de température Celsius, Fahrenheit et Kelvin**

<b>Echell</b>	<b>C°</b>	<b>F°</b>	<b>K</b>
<b>Zero absolu</b>	-273,15	-459,67	0
<b>Fusion</b>	0	32	273,15
<b>Ebullition</b>	100	212	373,15

Il est plus important de connaître la température de l'eau avec beaucoup de précision, celle-ci joue un rôle plus important dans la solubilité des sels et surtout des gaz (CO<sub>2</sub> O<sub>2</sub> H<sub>2</sub>S CH<sub>4</sub>) dans la dissociation des sels et dessous, de la détermination de pH, pour la connaissance de l'origine de l'eau. La mesure de la température s'effectue sur le terrain, au même temps que celle de l'aire, la température de l'eau est mesurée à l'aide d'un thermomètre précis gradué 1/10 de degrés. la lecture de la température se fait après une immersion de 10 minutes dans le cas d'une rivière la mesure de la température doit être faite de plusieurs points d'un profil on travers, évitez les mesures au voisinage d'une rivière d'une pile, du point et d'un barrage, dans le cas d'un lac ou d'un étang, faire la mesure de plusieurs points loin de bord au moins de 10 Cm d'une façon générale on effectue les mesures de la température des eaux environ sept heures du matin au 15 heures après midi.

### **I.1.2. Le potentiel hydrogène (ou pH) :**

Le PH est une mesure de l'activité chimique des ions hydrogènes H<sup>+</sup> (appelés aussi couramment protons) en solution. Notamment, en solution aqueuse, ces ions sont présents sous la forme de l'ion oxonium (également, et improprement, appelé ion hydronium).

le pH mesure l'acidité ou la basicité d'une solution. Ainsi, dans un

milieu aqueux à 25 °C :

une solution de pH = 7 est dite neutre ;

une solution de pH < 7 est dite acide ; plus son pH s'éloigne de 7 (diminue) et plus elle est acide ;

une solution de pH > 7 est dite basique ; plus son pH s'éloigne de 7 (augmente) et plus elle est basique.

### **I.1.2.1. pH des eaux naturelles :**

Le pH des solutions naturelles est loin de couvrir toute l'échelle des valeurs comprises de 0 à 14, les exemples suivants montrent que le pH des eaux naturelles varie selon l'origine de l'eau et il est lié à la nature des terrains traversés.

**Tableau 3: Types d'origine de PH des eaux naturelles.**

<b>Types d'origine différente nature.</b>	<b>Ph</b>
Eaux des sols alcalines	9-10
Eaux minérale sulfuré sodique	8-10
Eau de mer	7,8-8,35
Eaux fluviales	7
Eaux minérales bicarbonatées sodiques	6,3-6,4
Eaux de pluie	6
Eaux des marais stagnant.	4-6
Eaux de condensation fumerolle.	1-2

### **I .1.3. La conductivité électrique :**

La conductivité électrique est l'inverse de la résistivité. Elle correspond à la conductance d'une portion de matériau de 1 m de longueur et de 1 m<sup>2</sup> de section. Parmi les meilleurs conducteurs, il y a : les métaux (comme l'argent, le cuivre, l'or ou l'aluminium) pour lesquels les porteurs de charge sont les « électrons libres » ; les eaux (ayant des ions en solution). Pour ces dernières, la valeur de la conductivité dépend de la nature des ions présents dans l'eau et de leurs concentrations. La conductivité d'une eau peut être mesurée à l'aide d'un conductimètre.

#### **I .1.3.1. Unité de mesure :**

L'unité de mesure de la conductivité est le *mho/Cm*, on a aussi *milli mho/Cm*, ou bien *siemen/Cm* et *µsiemen/Cm*.

La conductivité est le fonction de la température, la concentration de la nature du l'état d'ionisation des composées dessous suivant les payés, donc la mesure est donnée de température standard défirent , 18<sup>0</sup>C, 20<sup>0</sup>C, 25<sup>0</sup>C.

$\sigma$  rielle à 20°C =  $\sigma$  lue sur l'appareil \* Facteur de correction de température.

Tableau 4: Facteur de correction  $F$  à 20°C.

DEGRÉS	DIXIÈMES DE DEGRÉ									
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
5.....	1,490	1,488	1,483	1,479	1,477	1,468	1,464	1,459	1,455	1,449
6.....	1,445	1,440	1,436	1,432	1,428	1,424	1,418	1,414	1,410	1,404
7.....	1,400	1,396	1,392	1,388	1,385	1,379	1,375	1,371	1,368	1,362
8.....	1,358	1,353	1,349	1,347	1,342	1,340	1,335	1,331	1,328	1,324
9.....	1,319	1,316	1,312	1,308	1,305	1,300	1,297	1,293	1,288	1,285
10....	1,282	1,279	1,277	1,273	1,269	1,265	1,261	1,257	1,254	1,250
11....	1,246	1,244	1,242	1,239	1,234	1,231	1,227	1,224	1,219	1,216
12....	1,213	1,210	1,207	1,204	1,202	1,199	1,194	1,191	1,189	1,184
13....	1,182	1,180	1,176	1,173	1,169	1,166	1,164	1,160	1,157	1,154
14...	1,152	1,149	1,146	1,144	1,141	1,138	1,135	1,132	1,129	1,127
15....	1,123	1,121	1,118	1,116	1,112	1,109	1,107	1,103	1,101	1,099
16....	1,096	1,094	1,091	1,088	1,086	1,084	1,081	1,078	1,075	1,073
17....	1,070	1,069	1,067	1,064	1,061	1,059	1,056	1,053	1,050	1,048
18....	1,046	1,044	1,043	1,039	1,037	1,035	1,033	1,029	1,027	1,025
19....	1,023	1,022	1,019	1,016	1,014	1,012	1,010	1,008	1,004	1,002
20....	1,000	0,999	0,996	0,994	0,992	0,990	0,988	0,985	0,983	0,981
21....	0,979	0,977	0,975	0,973	0,970	0,969	0,967	0,965	0,962	0,960
22....	0,958	0,956	0,954	0,952	0,950	0,947	0,946	0,943	0,941	0,940
23....	0,938	0,937	0,934	0,933	0,931	0,929	0,926	0,926	0,923	0,921
24....	0,919	0,918	0,916	0,915	0,912	0,910	0,908	0,907	0,905	0,902
25....	0,902	0,899	0,897	0,896	0,893	0,891	0,889	0,888	0,885	0,885

Unité Dans le SI, la conductivité est mesurée en  $S \cdot m^{-1}$  (siemens par mètre), mais le plus souvent la mesure avec un conductimètre donne le résultat en  $mS \cdot cm^{-1}$  (millisiemens par centimètre), ( $1 S/m = A^2 \cdot s^3 \cdot m^{-3} \cdot kg^{-1}$ ). C'est le rapport de la densité de courant par l'intensité du champ électrique. C'est l'inverse de celle de la résistivité. Le symbole généralement utilisé pour désigner la conductivité est la lettre grecque sigma :  $\sigma$ , qui varie selon les matériaux de  $10^8 S \cdot m^{-1}$  à  $10^{-22} S \cdot m^{-1}$ .

La conductivité d'une eau permette d'estimer sa charge en ions, elle s'exprime généralement en  $\mu S/cm$ . [3]

## **I.2. Les paramètres chimiques des eaux:**

Les paramètres chimiques présents dans l'eau sont nombreux et certains d'entre eux comme les éléments en traces nécessitent dans analyses microscopiques pour leur détermination. Dans la plupart des études sur les eaux destinées à la consommation humaine, seules les éléments majeurs (ions majeurs) sont pris en compte. On distingue les cations : calcium, magnésium, sodium et potassium, et les anions : chlorure, sulfate, nitrate et bicarbonate.

### **I.2.1. Les éléments majeurs :**

Les éléments majeurs sont composés d'anions et de cations majeurs et parmi les cations que nous retenons : calcium, magnésium, sodium et potassium, et les anions les chlorures, les sulfates et les bicarbonates

#### **les ions:**

##### **I.2.1.1. les cations :**

Les cations majeurs concernent le Calcium, le Magnésium, le Sodium et le Potassium.

##### **I.2.1.1.a. Le calcium : $\text{Ca}^{++}$ :**

Le calcium est un élément chimique alcalino-terreux, de symbole Ca et de numéro atomique 20. C'est un métal alcalino-terreux gris-blanc et assez dur qui ne se trouve jamais à l'état de corps pur dans la nature. Il est le cinquième élément le plus abondant de la croûte terrestre (plus de 3 %) et est essentiel pour la matière organique . il se trouve dans les eaux thermo-minérales circulant en milieu calcaire et en particulier dans les roches calcaires sous forme de carbonates.

Le calcium peut provenir également des formations gypsifères ( $\text{CaSO}_4, 2\text{H}_2\text{O}$ )

##### **I.2.1.1.b. Le Magnésium : $\text{Mg}^{++}$ :**

Le magnésium est un métal alcalino-terreux, et provient de la dissolution des dolomies, des calcaires dolomitiques et des minéraux ferromagnésiens.

##### **I.2.1.1.c. Le Sodium : $\text{Na}^+$ :**

Le sodium est le sixième élément le plus abondant dans la croûte terrestre, il représente 2.83% sous toutes ses formes.

##### **I.2.1.1.d. Le Potassium : $\text{K}^+$ :**

Le potassium est un élément chimique, sa réaction avec l'eau est d'ailleurs bien plus forte que celle du sodium. On le retrouve dans les roches ignées et dans la nature sous forme de chlorure double dans de nombreux minerais, sa teneur naturelle ne dépasse pas habituellement 10 à 15 mg/l.

##### **I.2.1.2.les anions :**

Les anions majeurs concernent chlorure, sulfate, nitrate et bicarbonate.

##### **I.2.1.2.a. Les Chlorures : $\text{Cl}^-$ :**

Les chlorures peuvent avoir plusieurs origines, elles sont liées principalement à la dissolution des terrains salifères. Les chlorures donnent un goût désagréable et posent le problème de la corrosion dans les canalisations et les

réservoirs à partir de 50 mg/l

#### **I.2.1.2.c. Les sulfates: $\text{SO}_4^{--}$ :**

Leurs présences résultent de la dissolution des formations gypseuses et de l'oxydation des sulfures répandus dans les couches géologiques.

#### **I.2.1.2.d. Les bicarbonates : $\text{HCO}_3^-$ :**

La présence du bicarbonate dans l'eau est due à la dissolution des formations carbonatées tel que les calcaires et les dolomies.

### **I.2.2. Les éléments en traces :**

**I.2.2.1. Le Fer :** est un élément assez abondant dans les roches. Le fer est soluble à l'état d'ion  $\text{Fe}^{++}$  (ion ferreux) mais insoluble à l'état  $\text{Fe}^{+++}$  (ion ferrique).. La présence de fer dans l'eau peut favoriser la prolifération de certaines souches de bactéries qui précipitent le fer où corrodent les canalisations. L'eau ferrugineuse nécessite un traitement spécifique.

La présence du fer dans l'eau provient principalement : du lessivage des sols, avec dissolution des roches et minerais, des rejets industriels, de la corrosion des canalisations métalliques

#### **I.2.2.2. Cuivre:**

Le cuivre est un élément essentiel pour notre santé, mais il est toxique à concentration élevée. Une consommation journalière de 1.2 mg est recommandée. La pollution au cuivre dans l'eau peut provenir de la corrosion de tuyaux en cuivre par une eau acide.

#### **I.2.2.3. Aluminium:**

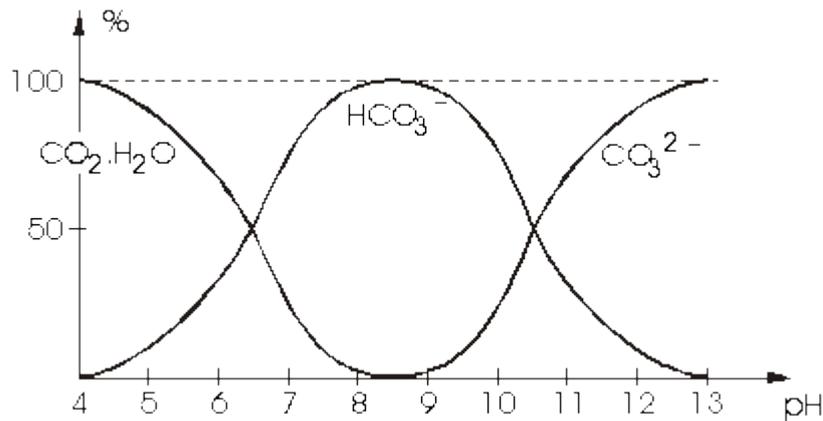
L'aluminium est très abondant sur terre mais n'est pas important pour même en petite quantité. Ces effets proviennent dans le système nerveux, mais les effets sur la santé provenant de la consommation d'aluminium sont encore en discussion.

La concentration en aluminium est généralement inférieure à 200 mg/l dans l'eau potable. Si vous buvez 1.5 litres d'eau par jour, vous consommerez quotidiennement, par l'eau, une quantité inférieure à 300mg/jour. C'est une quantité négligeable comparée à la quantité prise par l'alimentation (10-20 mg/jour). Il n'est pas sûr que l'aluminium intégré par l'eau dans notre corps est plus soluble et ainsi plus facilement assimilable que l'aluminium contenu dans la nourriture. Au vue de ces incertitudes, actuellement, il n'y a pas de règles concernant sa concentration permise dans l'eau potable. L'OMS recommande une concentration inférieure à 20mg/l. [2]

*Chapitre II*  
*Méthodes analytiques*  
*pour faire des dosages*

## II.1. Détermination de l'alcalinité 'Méthode volumétrique' Les hydrogénocarbonates $\text{HCO}_3^-$ et les carbonates $\text{CO}_3^{2-}$

La présence de  $\text{CO}_2$  et des ions carbonatés dépend fortement du pH de l'eau. Le graphique suivant illustre les courbes théoriques de pourcentage de chaque espèce en fonction du pH.



La détermination de l'alcalinité est basée sur la neutralisation d'un certain volume d'eau par un acide en présence d'un indicateur coloré. On distingue deux types d'alcalinité:

- **TA:** titre alcalimétrique qui représente la teneur en bases fortes contenues dans l'eau ( $\text{OH}^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ).
- **TAC:** titre alcalimétrique complet qui représente la teneur en bases fortes et en bases faibles ( $\text{OH}^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ) (Rodier, 2009).

### II.1.1. Dosage des ions $\text{CO}_3^{2-}$

Ces ions ne sont présents en concentration mesurable que dans les eaux dont le pH est supérieur à 8. Le titre alcalimétrique (T.A.) est le volume d'acide à 0,02 mol/l d'ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  nécessaire pour doser 100 ml d'eau en présence de phénolphthaléine.

#### II.1.1.a. Méthode de dosage :

On introduit dans 100 ml de solution quelques gouttes de phénolphthaléine (zone de virage de 8,2 à 10 unités de pH). Celle-ci vire au rouge. On titre par  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,01 M jusqu'à décoloration de l'indicateur, selon la réaction :



On calcule ensuite la concentration en carbonate.

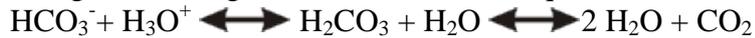
### II.1.2. Dosage des ions $\text{HCO}_3^-$

Ces ions constituent la forme la plus abondante sous laquelle on trouve le carbone minéral dans les eaux naturelles.

Le titre alcalimétrique complet (T.A.C.) est le volume d'acide à 0,02 mol/l d'ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  nécessaire pour doser 100 ml d'eau en présence de vert de Bromocrésol.

### **II.1.2.a. Méthode de dosage :**

Il s'agit d'un titrage acide-base suivant l'équation :



On ajoute à 100 ml d'eau quelques gouttes de l'indicateur vert de bromocrésol (zone de virage de 3,8 à 5,4 unités de pH) et on titre par une solution de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,01 M jusqu'au changement de couleur du bleu au jaune. Le titrage doit être réalisé avec une forte agitation pour éliminer le gaz  $\text{CO}_2$ . Un chauffage à  $50^\circ\text{C}$  favorise également cette élimination. La concentration en ions  $\text{HCO}_3^-$  peut alors être calculée.

## **II.2. La dureté totale en $\text{Ca}^{2+}$ et $\text{Mg}^{2+}$**

La dureté d'une eau représente la concentration en ions calcium et magnésium. La dureté d'une eau de rivière dépend essentiellement des sols qu'elle rencontre. Si une eau a une dureté élevée, on retrouvera rapidement des dépôts de calcaire en la chauffant pour les usages domestiques (bouilloires, chauffe-eau ...). Les produits adoucissants que l'on trouve dans les poudres à lessiver (et qui aboutissent dans les rivières) complexent ces ions pour les maintenir en phase aqueuse.

### **II.2.1. Dosage des ions $\text{Ca}^{2+}$ et $\text{Mg}^{2+}$ par le coffret Merck**

La méthode Merck de mesure de la dureté totale de l'eau est un titrage utilisant une réaction de complexation.

Les équations de la réaction sont celles qui sont présentées ci-après dans le mode opératoire proposé pour un dosage avec le matériel de laboratoire.

#### **II.2.1.a. Méthode de dosage :**

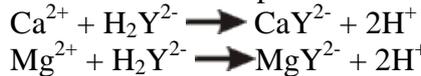
1. Rincer le tube à essais avec l'eau à analyser et le remplir jusqu'au repère de 5 ml.
2. Ajouter 3 gouttes de solution indicatrice et agiter. En présence de générateurs de dureté, l'échantillon se colore en rouge.
3. Poser simplement la pipette de titrage et en tirant lentement, remplir la seringue avec la solution de titrage jusqu'à ce que le bord inférieur du joint noir du piston corresponde à la division  $0^\circ$  dH de l'échelle.
4. Enlever la pipette de titrage, frotter brièvement l'extrémité du tube compte-gouttes. A l'échantillon d'eau préparé, ajouter alors la solution de titrage jusqu'à ce que la couleur de l'échantillon d'eau vire du rouge au vert en passant par le gris-violet (peu de temps avant le virage). Ce faisant, agiter le tube à essai.
5. Lire la dureté totale de l'eau en mmol/l ou en  $^\circ\text{d}$  sur l'échelle correspondance de la pipette de titrage.
6. Lorsque l'analyse est terminée, repousser le piston de la pipette de titrage vers le bas et bien revisser celle-ci sur le flacon de réactifs.

### **II.2.2. Dosage au laboratoire des ions $\text{Ca}^{2+}$ et $\text{Mg}^{2+}$ dans l'eau par complexométrie**

#### **II.2.2.a. Description de la réaction**

Le complexant utilisé est un sel de l'acide éthylène diamine tétra Acétique (EDTA), que l'on peut représenter par  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$ .

La réaction de complexation s'écrit :



Avant l'addition d'EDTA, un autre complexant de  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{Mg}^{2+}$ , le noir d'ériochrome T (NET) est ajouté en très faible quantité à la solution, pour jouer le rôle d'indicateur. Il forme avec les ions  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{Mg}^{2+}$ , des complexes de couleur rouge  $\text{CaNET}^-$  et  $\text{MgNET}^-$ .

Pendant le titrage, l'EDTA ajouté complexe progressivement les ions  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{Mg}^{2+}$  de la solution. Au terme du titrage, les complexes  $\text{CaNET}^-$  et  $\text{MgNET}^-$  disparaissent et le noir d'ériochrome libre apparaît dans la solution avec sa couleur bleue.

Il est nécessaire de travailler en milieu tampon basique ( $\text{pH} = 9,5$ ) pour observer correctement les changements de couleur.

### **II.2.2.a.1. Méthode de dosage :**

- Introduire dans un erlenmeyer de 250 ml, 50 ml de la solution à analyser.
- Chauffer jusqu'à environ  $60^\circ\text{C}$ .
- Ajouter 10 ml de la solution tampon destinée à fixer le pH.
- Ajouter une faible quantité de NET.
- Titrer par la solution d'EDTA 0,002 M jusqu'au virage du rouge au bleu.

### **II.2.2.b. Dosage des ions $\text{Ca}^{2+}$ seuls**

Lorsque le pH est au moins égal à 12, l'EDTA ne réagit qu'avec les ions  $\text{Ca}^{2+}$ . Les ions  $\text{Mg}^{2+}$  précipités sous forme de  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  ne sont pas dosés.

Il faut alors utiliser le murexide comme indicateur.

#### **II.2.2.b.1. Méthode de dosage :**

- Prélever 50 ml de solution à analyser.
- Ajouter 5 ml d'une solution de  $\text{NaOH}$  0,1 M pour obtenir un  $\text{pH} = 12$
- Ajouter une faible quantité de murexide.
- Titrer rapidement par la solution d'EDTA jusqu'au virage du rose au bleu.

### **II.2.2.c. Calcul de la concentration en ions $\text{Mg}^{2+}$**

La concentration en ions  $\text{Mg}^{2+}$  s'obtient par différence à partir des résultats des titrages précédents, en exprimant toutes les concentrations en moles/litre.

### **II.2.2.d. Application aux eaux de rivière**

Les concentrations usuelles sont exprimées en mg/litre.

La concentration en ions d'une rivière de type ardennais comme l'Ourthe varie entre 20 et 60 mg/l pour  $\text{Ca}^{2+}$  et entre 2 et 10 mg/l pour  $\text{Mg}^{2+}$ .

## II. 3. Les ions chlorures

Des ions chlorures d'origine géologique sont présents dans toutes les eaux naturelles: les eaux souterraines normales contiennent entre 5 et 30 mg/l de  $\text{Cl}^-$ .

Les chlorures comme le chlorure de calcium, de sodium assurent avec les carbonates l'équilibre minéralogique des rivières. Une perturbation grave de cet équilibre entraîne des problèmes de croissance et de développement des végétaux aquatiques.

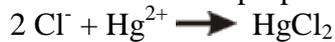
Les chlorures peuvent exister en concentrations élevées d'origine humaine (urine) ou industrielle (industries extractives, industries métallurgiques,...).

Une eau est considérée comme polluée au-dessus de 200 mg/l.

La présence excessive de  $\text{Cl}^-$  dans l'eau favorise la corrosion des métaux, la rend impropre à l'irrigation, à la vie végétale et animale.

### II.3.1. Dosage des chlorures par le coffret Merck

Le coffret Merck propose un titrage par réaction avec une solution de nitrate de mercure :



Le chlorure de mercure  $\text{HgCl}_2$  n'est pratiquement pas dissocié dans l'eau. En solution nitrique, les ions  $\text{Hg}^{2+}$  en excès forment avec la diphénylcarbazonne, servant d'indicateur, un complexe bleu-violet.

#### II.3.1.a. Méthode de dosage :

1. Rincer le récipient à essais avec l'eau à analyser et le remplir jusqu'au repère (correspondant à 5 ml).
2. Ajouter 2 gouttes du Réactif 1 (solution indicatrice) et agiter soigneusement. En général, la solution prend une coloration bleue.
3. Continuer à agiter en ajoutant goutte à goutte le Réactif 2 (acide nitrique), jusqu'au virage au jaune.
4. Poser simplement la pipette de titrage et la remplir en tirant le piston de la seringue lentement vers le haut jusqu'à ce que le bord inférieur du joint noir du piston coïncide avec la graduation 0 mg/l de l'échelle.
5. Enlever la pipette de titrage. Frotter brièvement la pointe du compte-gouttes. Ajouter alors la solution de titrage (Réactif 3) goutte à goutte à l'échantillon d'eau préparé, en agitant le récipient à essais constamment jusqu'à ce que la couleur de l'échantillon d'eau vire du jaune au violet.
6. Lire la teneur en chlorures de l'eau en mg/l sur l'échelle de la pipette de titrage.
7. A la fin de l'analyse, pousser le piston de la pipette de titrage vers le bas et bien visser celle-ci sur le flacon à réactifs.

Le dosage des chlorures peut aussi être effectué avec une solution de nitrate d'argent en repérant le point équivalent par potentiomètre.

## II.3.2. Dosage des ions $\text{Cl}^-$ par potentiométrie

### II.3.2.a. Description de la méthode

Les ions  $\text{Cl}^-$  réagissent avec des ions  $\text{Ag}^+$  suivant la réaction de précipitation :



Le produit de solubilité  $K_{ps}$  relie la concentration de ces ions en solution :

$$K_{ps} = [\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-]$$

La relation entre la concentration des ions  $\text{Ag}^+$  et la concentration des ions  $\text{Cl}^-$  est :

$$[\text{Ag}^+] = K_{ps} / [\text{Cl}^-]$$

Le potentiel d'une électrode d'argent plongée dans une solution dépend donc de sa concentration en ions  $\text{Cl}^-$  :

$$E_{\text{Ag}} = E^{\circ}_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} + 0,059 \log [\text{Ag}^+]$$

$$E_{\text{Ag}} = E^{\circ}_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} + 0,059 \log K_{ps} / [\text{Cl}^-]$$

Lorsqu'on ajoute progressivement une solution de  $\text{AgNO}_3$  à la solution contenant des ions  $\text{Cl}^-$ , ceux-ci disparaissent par formation du précipité  $\text{AgCl}$ . Le potentiel de l'électrode d'argent augmente avec un saut brusque au moment où il y a égalité des concentrations des ions  $\text{Ag}^+$  et  $\text{Cl}^-$ .

Le saut de potentiel permet de repérer le point équivalent dans un graphique reliant le potentiel de l'électrode et le volume de solution de  $\text{AgNO}_3$  ajouté.

#### II.3.2.a.1. Méthode de dosage :

Placer dans un bécher 100 ou 200 ml d'eau à analyser.

Plonger dans l'eau une électrode d'argent et relier le bécher à une électrode de référence par un tube en U contenant  $\text{KNO}_3$  pour réaliser un pont électrolytique. Mesurer le potentiel de l'électrode d'argent avec un millivoltmètre électronique. Ajouter des volumes de 0,5 ml de solution de  $\text{AgNO}_3$   $5 \cdot 10^{-3}$  M et noter le potentiel. Tracer la courbe du potentiel en fonction du volume de  $\text{AgNO}_3$  ajouté et prendre le volume équivalent au milieu du saut de cette courbe.

Calculer la concentration des ions  $\text{Cl}^-$  en moles/l et en g/l.

## II. 4. Les phosphates

La plus grande partie des phosphates présents dans l'eau de rivière provient du lessivage des sols agricoles enrichis en engrais, des rejets des eaux domestiques et des activités industrielles.

Les phosphates réagissent avec les ions calcium présents dans les rivières et modifient les équilibres naturels. De plus, ils permettent la prolifération d'algues qui consomment le dioxygène présent dans l'eau et provoquent le phénomène d'eutrophisation : la disparition de la vie dans la rivière par asphyxie.

Les phosphates sont utilisés pour complexer le calcium et permettre l'action des détergents dans les poudres à lessiver (adoucissants). L'introduction sur le marché de lessives écologiques, c'est-à-dire sans phosphate a eu aussi des effets pervers. En effet, on peut trouver dans ces lessives "vertes" du NTA (acide nitrilo-tri-acétique) qui complexe le calcium, même à 90 °C, et qui est soupçonné d'entraîner les métaux lourds des rivières vers les nappes souterraines. On y trouve également de l'EDTA, (acide éthylènediamine tetracétique) suspecté d'être très toxique dans les rivières. Enfin ces lessives contiennent des zéolithes (alumino-silicates, bref des argiles) non toxiques qui captent aussi

le calcium; cependant, pour obtenir les mêmes propriétés que les polyphosphates, il faut ajouter des tensioactifs qui sont aussi polluants et dévoreurs d'oxygène...

### II.4.1. Dosage des phosphates avec le réflectomètre Merck

La détermination de la totalité du phosphore contenu dans l'eau nécessite des manipulations relativement longues : on se limitera au dosage des orthophosphates ( $\text{PO}_4^{3-}$ ) par une méthode colorimétrique.

#### II.4.1.a. Méthode de dosage :

Suivre le manuel du réflectomètre RQflex plus.

Pour le Test Phosphates:

#### **Procédure E (pour le dosage en cuves)**

Temps de réaction mémorisé : 5 secondes.

**Tableau 5: Préparer l'échantillon à mesurer et l'échantillon à blanc ( $\text{PO}_4^{3-}$ ).**

	Echantillon à mesurer	Echantillon à blanc (1 seul par série)	
Echantillon préparé (20 ( 30° C)	5 ml	5 ml	Remplir le tube à essai jusqu'au repère de 5 ml
Réactif $\text{PO}_4\text{-1}$	5 gouttes	---	Ajouter prudemment et mélanger
Réactif $\text{PO}_4\text{-2}$	1 microcuiller bleue arasée (fixée dans le bouchon du flacon $\text{PO}_4\text{-2}$ )	---	Ajouter et dissoudre en agitant

#### II.4.2. Mesure :

- Placer la cuve contenant l'échantillon à blanc dans le compartiment de mesure, refermer le capot et presser la touche START.
- Lorsque l'ordre s'en inscrit sur l'affichage, placer la cuve contenant l'échantillon à mesurer dans le compartiment de mesure, refermer le capot et presser de nouveau la touche START.
- Lire sur l'affichage le résultat d'analyse en mg/l de  $\text{PO}_4^{3-}$
- Le résultat est mémorisé automatiquement.
- **Immédiatement après la mesure, retirer la cuve du compartiment de mesure.**

### II.5. Les sulfates

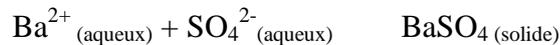
Les sulfates naturels de l'eau proviennent de la dissolution du gypse ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) ou du lessivage des terrains contenant des pyrites dont les sulfures entraînés s'oxydent en sulfates à l'air.

Les concentrations inférieures à 200 mg/l ne posent pas de problèmes. Des concentrations supérieures provoquent la précipitation du sulfate de calcium dans les eaux calcaires. Des concentrations supérieures à 100 mg/l favorisent la corrosion des métaux.

La concentration admissible en sulfates pour l'homme est de 250 mg/l. Au delà de celle-ci, ils ont un effet laxatif excessif.

## II.5.1. Dosage des sulfates

La méthode traditionnelle de dosage des sulfates est la précipitation du sulfate de baryum et la détermination de la quantité de précipité par turbidimétrie:



## II.6. Les ions sodium et potassium

Ces ions positifs se trouvent en concentrations très variables dans les eaux naturelles. Le sodium peut être apporté en quantités importantes dans les rejets industriels ou domestiques (sel de cuisine ...).

### II.6.1. Dosage des ions $\text{K}^+$ avec le réflectomètre Merck

#### II.6.1.a. Méthode de dosage :

Suivre le manuel du réflectomètre RQflex plus.

Pour le Test Kalium :

**Procédure E (pour le dosage en cuves)**

Temps d'attente mémorisé : 300 secondes

Temps de réaction mémorisé : 5 secondes

**Tableau 6: Préparer l'échantillon à mesurer et l'échantillon à blanc ( $\text{K}^+$ ).**

..	Echantillon à mesurer	Echantillon à blanc (1 seul par série)	..
Echantillon préparé (20 - 40 °C)	5 ml	5 ml	Remplir le tube à essai jusqu'au repère de 5 ml
Réactif K-1	10 gouttes	---	Ajouter et mélanger
Réactif K-2	6 gouttes	---	Ajouter et mélanger
Réactif K-3	1 microcuiller bleue arasée (fixée dans le bouchon du flacon K-3)	..	Ajouter et dissoudre en agitant, puis presser la touche START du réflectomètre

## II.6.2. Mesure :

- Placer la cuve contenant l'échantillon à blanc dans le compartiment de mesure, refermer le capot et presser la touche START.
- Lorsque l'ordre s'en inscrit sur l'affichage, placer la cuve contenant l'échantillon à mesurer dans le compartiment de mesure, refermer le capot et presser de nouveau la touche START.
- Lire sur l'affichage le résultat d'analyse en mg/l de K. Le résultat est mémorisé automatiquement.
- Immédiatement après la mesure, retirer la cuve du compartiment de mesure.

## II.6.3. Estimation de la concentration des ions $\text{Na}^+$

Le dosage des ions  $\text{Na}^+$  n'est pas réalisable par des méthodes colorimétriques simples. Leur concentration de ces ions ne sera donc pas déterminée directement. Toutefois, on peut en obtenir une estimation approximative en établissant un bilan des ions positifs et négatifs présents dans l'eau. L'analyse permet en effet de mesurer la plus grande partie des ions négatifs ( $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  ...).

b Si les ions  $\text{Fe}^{3+}$  ne sont pas présents en quantité importante, on peut considérer que les ions  $\text{Na}^+$  doivent compléter la somme des ions positifs ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$  ...).

## II.7. Les ions ammonium $\text{NH}_4^+$ , les nitrites $\text{NO}_2^-$ et les nitrates $\text{NO}_3^-$

Ces ions proviennent essentiellement des engrais agricoles et de la minéralisation de l'azote organique abandonné par les êtres vivants. La moitié des engrais simples azotés consommés par l'agriculture se trouve sous forme d'ammonitrates : les ions ammonium se fixent partiellement dans le sol, mais les nitrates très solubles migrent vers les nappes et les rivières s'ils ne sont pas absorbés par les plantes.

Les eaux souterraines peuvent contenir de faibles quantités d'ions ammonium, généralement inférieures à 1 mg/l. Dans des eaux d'égout, ces ions sont libérés par la dégradation des protéines et de l'urée. La présence de concentrations élevées dans un cours d'eau indique une zone de pollution organique ou d'eutrophisation.

Les nitrites peuvent être présents dans les nappes aquifères suite à la dénitrification anaérobie. Dans les rivières, ils proviennent de l'oxydation de l'ammonium par des bactéries et leur concentration reste très faible.

Les poissons seraient incapables d'éliminer les nitrites : ceux-ci sont mortels pour la truite à des doses inférieures au microgramme par litre.

Les nitrates qui se rencontrent dans les rivières et les eaux souterraines ont une origine essentiellement agricole (engrais, élevages industriels...) et urbaine (égouts). Les concentrations en nitrates des eaux souterraines sont en augmentation dans beaucoup de régions et certaines réserves souterraines risquent de devenir inconsommables. Il faut entre 6 et 15 ans pour que les nitrates répandus en excès sur les cultures se retrouvent dans les nappes aquifères.

Les nitrates contenus dans les cours d'eau sont consommés par la végétation, mais des concentrations trop élevées favorisent une croissance exagérée des algues et des plantes aquatiques et provoquent avec les phosphates une eutrophisation.

Les normes CEE sont strictes pour les eaux de boisson qui doivent contenir moins de 50 mg de nitrate par litre. La norme conseillée pour les nourrissons est encore plus faible car leur estomac, moins acide que celui des adultes, contient des bactéries qui transforment les nitrates en nitrites et

peuvent provoquer une méthémoglobinémie (les nitrites transforment l'hémoglobine du sang en méthémoglobine incapable de fixer l'oxygène).

## **II.7.1. Dosage de l'ammonium avec le réflectomètre Merck.**

### **II.7.1.a. Méthode de dosage :**

1. Suivre les instructions du réflectomètre RQflex.
2. Pour le Test Ammonium :
3. Procédure A
4. Temps de réaction mémorisé : 480 secondes.
5. Rincer plusieurs fois le tube à essai avec l'échantillon préparé (20 - 30 °C), puis le remplir jusqu'au repère de 5 ml.
6. Ajouter 10 gouttes de réactif NH<sub>4</sub> - 1 et agiter.
7. Ajouter 1 microcuiller bleue arasée (fixée dans le bouchon du flacon NH<sub>4</sub> - 2) de réactif NH<sub>4</sub> - 2 et dissoudre en agitant.
8. Prélever 1 bandelette et reboucher immédiatement le tube.
9. Presser la touche START du réflectomètre et absolument en même temps placer pendant 8 minutes la bandelette analytique dans la solution à mesurer de telle manière que les deux zones réactionnelles soient entièrement humectées.
10. 10 secondes avant la fin de la réaction, retirer la bandelette de la solution et la secouer vigoureusement pour en éliminer l'excédent de liquide. Puis introduire immédiatement la bandelette dans le compartiment de lecture jusqu'à la butée, les zones réactionnelles étant tournées vers l'affichage.
11. Lire sur l'affichage le résultat d'analyse en mg/l de NH<sub>4</sub><sup>+</sup>
12. Le résultat est mémorisé automatiquement.

## **II.7.2. Dosage des nitrites avec le réflectomètre Merck.**

### **II.7.2.a. Méthode de dosage :**

1. Suivre les instructions du réflectomètre RQflex.
2. Pour le test Nitrites :
3. Procédure A. Temps de réaction mémorisé : 15 secondes.
4. Prélever 1 bandelette et reboucher immédiatement le tube.
5. Presser la touche START du réflectomètre et, en même temps plonger les deux zones réactionnelles de la bandelette pendant environ 2 secondes dans la solution à analyser (15 - 30°C).
6. Secouer la bandelette pour en éliminer l'excédent de liquide.
7. Dès que le bip sonore se déclenche (5 secondes avant la fin de la réaction), introduire la bandelette dans le compartiment de lecture jusqu'à la butée, les zones réactionnelles étant tournées vers l'affichage.
8. Lire le résultat d'analyse sur l'affichage. Le résultat est mémorisé automatiquement. [4]

## II .8. Matériel

**Tableau 7: Matériel.**

Paramètres	Méthodes utilisées
Chlorure (Cl on mg/l)	Argentométrique titration
Carbonate (CO <sub>3</sub> on mg/l)	Titrimétrie
Bicarbonate (HCO <sub>3</sub> on mg/l)	Titrimétrie
Magnesium (Mg on mg/l) EDTA	Titration
Calcium (Ca on mg/l) EDTA	Titration
Sodium (Na on mg/l)	Méthode en Flamme en photométrie
Potassium (K on mg/l)	Méthode en Flamme en photométrie
Sulfate (SO <sub>4</sub> on mg/l)	Méthode Spectrophotométrique
Nitrate (NO <sub>3</sub> on g/l)	Méthode Spectrophotométrique
Strontium (Sr on mg/l)	Spectrométrie de Masse – “inductively couple plasma” ICP-MS
plomb (Pb on mg/l)	Atomique absorption spectrophotométrie (GBC -902, Australia) (APHA, 1995)
Fer (Fe on mg/l)	Atomic absorption spectrophotometer (GBC -902, Australia) (APHA, 1995)

# *Conclusion Générale*

## **Conclusion :**

Le présent travail a été consacré à l'étude hydro-chimique des eaux , On peut également ranger dans l'hydrochimie les techniques et protocoles d'échantillonnage des eaux, et de nombreuses autres applications qui sont devenues des sciences à part entière au vu de leur complexité, Il est accompagné d'une initiation en Hydrochimie, complément indispensable à une meilleure compréhension des problèmes de circulation d'eau dans les terrains. Cette partie du travail permettra d'abord de connaître La caractérisation de la composition de l'eau qui fait appel à différents procédés :

l'analyse chimique élémentaire : déterminer la composition en éléments dissous d'une eau (concentration massique des différents solutés), en général traduite sous forme de teneurs en ions pour les éléments majeurs et exprimées habituellement en mg/L;

les méthodes physico-chimiques : les analyses, initialement faite avec des réactions chimique (dosages) élément par élément, sont maintenant faites avec des méthodes physiques ou physico-chimiques comme la chromatographie liquide haute pression (anions majeurs), la spectrométrie de flamme (cations majeurs), la spectrométrie de masse (isotopes de l'oxygène et de l'hydrogène en particulier), torche à plasma (analyse des traces), analyseurs de carbone (carbone organique/carbone inorganique), électrodes pour le pH et différents ions.

## **Référence**

[1]- Mémoire magister 2013. Titre: comportement des éléments chimiques dans les eaux de surface du barrage de Foum el Gueiss. (E S T- Algérie )

[2]- Mohamed El wariti, Amina Malaki et Negha El Mahmoudi. Titre : hydrochimie et vulnérabilité des aquifères souterrains

[3]-titre : Hydrochimie: wikipédia ([http:// fr.Org/wiki/hydrochimie](http://fr.org/wiki/hydrochimie))

[4]-titre : les outils du projet Eau@ctions inforef.

[http:// www.ifforef.be/Projets /eureau/cahier/partie2 .htm](http://www.ifforef.be/Projets/eureau/cahier/partie2.htm).

[5]- Rodier. J 2009. Livre : Analyse de l'eau.

Les pages :3-4-5-6-9-10-11-12.