REPUBLIQUE DE MADAGASCAR Tanindrazana-Fitiavana-Fandrosoana MINISTERE DE L'EDUCATION NATIONAL ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE UNIVERSITE D'ANTSIRANANA FACULTE DES SCIENCES



MASTER II DE METROLOGIE NUCLEAIRE ET ENVIRONNEMENT

MÉMOIRE

Pour l'obtention du :

MASTER II

Option : Physique Nucléaire, Physique Théorique et Physique Appliquée sur l'

ANALYSE DES EAUX SUR LES RIVAGES DE LA BAIE DE DIEGO-SUAREZ PAR LES TECHNIQUES D'ANALYSES SPECTROMETRIE D'ABSORPTION ATOMIQUE ET CHROMATOGRAPHIE IONIQUE

Présenté par

DIZE DIO GUY GIONO

Devant la commission d'examen composée de :

Président: Monsieur ALIDINA Edouard
Professeur.Examinateurs: Monsieur RAOELINA ANDRIAMBOLOLONA
Professeur Titulaire de classe exceptionnelle.Rapporteur: Monsieur RAJAONA Sylvain
Maître de Conférences à la Faculté des Sciences.

Promotion : PIONNIER

REPUBLIQUE DE MADAGASCAR Tanindrazana-Fitiavana-Fandrosoana MINISTERE DE L'EDUCATION NATIONAL ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE UNIVERSITE D'ANTSIRANANA FACULTE DES SCIENCES



MASTER II DE METROLOGIE NUCLEAIRE ET ENVIRONNEMENT

MÉMOIRE

Pour l'obtention du :

MASTER II

Option : Physique Nucléaire, Physique Théorique et Physique Appliquée sur l'

ANALYSE DES EAUX SUR LES RIVAGES DE LA BAIE DE DIEGO-SUAREZ PAR LES TECHNIQUES D'ANALYSES SPECTROMETRIE D'ABSORPTION ATOMIQUE ET CHROMATOGRAPHIE IONIOUE

Présenté par



DIZE DIO GUY GIONO Devant la commission d'examen composée de :

| Président | : Monsieur ALIDINA Edouard |
|--------------|--|
| | Professeur. |
| Examinateurs | : Monsieur RAOELINA ANDRIAMBOLOLONA |
| | Professeur Titulaire de classe exceptionnelle. |
| Rapporteur | : Monsieur RAJAONA Sylvain |
| | Maître de Conférences à la Faculté des Sciences. |

Promotion : PIONNIER

REMERCIEMENTS

Tout d'abord, j'aimerais remercier Notre Seigneur Dieu tout puissant pour la grâce, la santé, le courage et toutes les bénédictions qu'il m'a offert sans cesse pour que je puisse réaliser ce travail de recherche.

Le présent travail a été totalement réalisé au sein de l'Institut National des Sciences et Techniques Nucléaires (Madagascar- INSTN), mes sincères remerciements les plus chaleureux vont à l'endroit de son Excellence Monsieur le Professeur RAOELINA ANDRIAMBOLOLONA, Professeur Titulaire de classe exceptionnelle, père fondateur et Directeur Général de Madagascar-INSTN, de m'avoir accepté d'être parmi ses apprenants dans son institut de recherche. Je suis très reconnaissant pour les chers conseils ainsi que toutes les instructions qu'il m'a donnés.

Mes vifs remerciements, Monsieur le Docteur Sylvain RAJAONA, Maître de Conférences à la Faculté des Sciences de l'Université d'Antsiranana, Coordinateur de la formation de Master II de Métrologie Nucléaire et Environnement, de m'avoir permis de continuer mes études. Malgré ses multiples préoccupations, il a en plus bien voulu me diriger dans ce travail auquel je suis entièrement reconnaissant. Sans ses précieux conseils et sans son soutien permanent, je n'aurais pas pu aboutir aux résultats actuels.

Je ne saurais oublier d'adresser mes cordiaux remerciements à tous les personnels techniques et administratifs qui ont facilité l'accomplissement de mon travail. Mes plus particulièrement à tous les reconnaissances vont membres du département « Techniques de la Fluorescence-X et Environnement »: Madame RAKOTOZAFY RANDRIAMANIVO Lucienne, Docteur de troisième cycle à la Faculté des Sciences de l'Université d'Antanarivo et Chef de département de la Fluorescence-X et Environnement de Madagascar-INSTN, ANDRIAMAHENINA Njaka Namelantsoa, Assistant laboratoire et ses équipes, qui m'ont beaucoup aidé lors des différentes mesures m'ont toujours donné leurs précieux conseils en matière Spectrométrie et qui d'Absorption Atomique et Chromatographie Ionique.

J'aimerais aussi remercier toutes les enseignants de l'Institut National des Sciences et Techniques Nucléaires (Madagascar- INSTN) et de la formation de Master II de Métrologie Nucléaire et Environnement (Faculté des Sciences de l'Université d'Antsiranana) pour leurs irremplaçables soutiens pédagogiques et aux travaux pratiques qu'ils nous ont offerts pour la réalisation de ce mémoire.

Je tiens aussi à remercier les populations de la côte de la baie de Diégo-Suarez, pour leur sincérité et leur aide durant le prélèvement des échantillons d'eau à analyser chez eux et dans leurs circonscriptions.

Enfin, ce travail n'aurait pu être mené à son terme sans l'aide de toute ma famille. Mon père, ma mère, mes deux sœurs, mon frère et tous les membres de ma famille pour leur soutien moral et matériel. Sans oublier mes collègues (promotion PIONNIER) qui ont créés une ambiance fraternelle durant toutes nos études.

Ma profonde gratitude s'adresse aussi à Mademoiselle SOABIDY Clarisse et Monsieur et Madame SAIDESON Jean Roger qui m'ont beaucoup soutenu moralement et financièrement.

J'exprime mes profonds remerciements à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce mémoire de fin d'étude.

Que la Grâce de Dieu soit avec vous !

TABLE DES MATIERES

| REMERCIEMENTS | |
|-----------------------|---|
| Table des matières | 4 |
| Liste des figures | 7 |
| Liste des tableaux | 9 |
| Liste des annexes | |
| INTRODUCTION GENERALE | |

PREMIER PARTIE

| СНАР | CHAPITRE I : METHODE D'ANALYSE PAR SPECTROMETRIE | | |
|---------|---|------|--|
| | D'ABSORPTION ATOMIQUE | 14 | |
| 1. | INTRODUCTION. | . 14 | |
| 2. | PRINCIPE DE FONCTIONNEMENT | . 14 | |
| 2.1. | Fondements des méthodes de mesure par absorption atomique | 14 | |
| 2.1.1. | Règle de Bohr | . 14 | |
| 2.1.2. | Remarque sur la validité de la loi de Bohr | 15 | |
| 2.1.3. | Largeur des Raies Spectrales et des Profils d'Absorption | . 16 | |
| 2.1.3.1 | . Largeur Naturelle | . 16 | |
| 2.1.3.2 | . Largeur Doppler | 17 | |
| 2.1.3.3 | . Largeur Lorentz | 17 | |
| 2.1.3.4 | . Combinaisons des différents effets | 18 | |
| 2.1.4. | Remarques sur les largeurs | . 19 | |
| 2.1.5. | Conséquences sur le choix de la source lumineuse | . 19 | |
| 2.2. | Atomisation | 20 | |
| 2.3. | Mesures | . 21 | |
| 2.3.1. | Loi de Beer-Lambert | 21 | |
| 2.3.2. | Expressions de la loi | . 22 | |
| 2.3.3. | Déviations et limitations de la loi de Beer-Lambert | . 23 | |
| 2.3.3.1 | . Lumière parasite | 23 | |
| 2.3.3.2 | . Influence du bruit | 24 | |
| 2.3.3.3 | . Autres perturbations | 24 | |
| 2.3.3.4 | . Correction de la diffusion et de l'absorption de fond | | |
| | en spectrophotométrie d'absorption atomique | 24 | |
| 2.3.3.5 | . Premier moyen: Méthode de la correction D2 | 25 | |
| 2.3.3.6 | . Deuxième moyen: Méthode de correction Smith – Heiftje | . 26 | |
| 2.3.3.7 | . Troisième moyen: Correction par effet Zeeman | 27 | |
| 3. | APPAREILLAGE EN ABSORPTION ATOMIQUE | . 28 | |
| 3.1. | Source | . 28 | |
| 3.1.2. | Les lampes à cathode creuse (hollow cathode lamps) | . 29 | |
| 3.1.2. | Les lampes à décharge (electrodeless discharge lamps) | 30 | |
| 3.2. | Dispositif thermique | 31 | |
| 3.3. | Le monochromateur | 32 | |
| 3.4. | La détection du rayonnement et le traitement du signal | . 33 | |
| 3.5. | Optique des spectromètres | 34 | |

CHAPITRE II : METHODE D'ANALYSE PAR CHROMATOGRAPHIE

| | IONIQUE | 36 |
|---------|---|------|
| 1. | INTRODUCTION | 36 |
| 1.1. | Historiques | . 36 |
| 1.2. | Définition de la chromatographie ionique | 36 |
| 1.3. | Techniques chromatographiques | 37 |
| 1.3.1. | Chromatographie en phase gazeuse | .37 |
| 1.3.1.1 | . Principe de la chromatographie en phase gazeuse | .37 |
| 1.3.1.2 | . Appareillage et matériaux | 37 |
| 1.3.2. | Chromatographie en phase liquide | .38 |
| 1.3.2.1 | . Chromatographie liquide à haute pression (HPLC) | . 38 |
| 1.3.2.2 | . Appareillage et matériaux | 38 |
| 2. | PRINCIPES GENERAUX DE LA CHROMATOGRAPHIE | 38 |
| 2.1. | La phase stationnaire | .39 |
| 2.2. | La phase mobile | . 39 |
| 2.3. | Modes de détection | 39 |
| 3. | CHROMATOGRAPHIE IONIQUE | .40 |
| 3.1. | Chromatographie anionique | .40 |
| 3.1.1. | L'appareillage | .40 |
| 3.1.2. | L'éluant | 40 |
| 3.1.3. | La pompe | 41 |
| 3.1.4. | L'injecteur | .41 |
| 3.1.5. | Colonne de séparation | .43 |
| 3.1.6. | Suppresseur | .43 |
| 3.1.7. | Détection | .44 |
| 3.1.8. | Enregistreurs | 44 |
| 3.2. | Chromatographie cationique | .44 |
| 3.3. | Domaine d'application | .44 |

DEUXIEME PARTIE

| СНАР | PITRE III : LA DESCRIPTION DE LA ZONE D'ETUDE | |
|--------|---|----|
| 1. LA | A BAIE DE DIEGO-SUAREZ | 47 |
| 2. CA | ARACTERISTIQUE DE LA BAIE | |
| 2.1. | Géographie | 48 |
| 2.2. | Géologie | |
| 2.3. | Les conditions océanographiques | |
| 2.4. | Le milieu côtier dans la zone d'étude | |
| 3. RC | DLE ET FONCTIONNEMENT DE LA BAIE | 50 |
| 4. OF | RIGINES DE POLLUTIONS DE LA BAIE | 50 |
| 4.1. | Pollution industrielle | 51 |
| 4.1.1. | Rejets industriels | 51 |
| 4.1.2. | Déchets hospitaliers | 51 |
| 4.1.3. | Déchets dangereux | 51 |
| 4.2. | Evacuation des eaux usées | 51 |

| CHAF | PITRE IV : TRAVAUX DE TERRAIN | 52 |
|------------|--|------------|
| 1. EC | CHANTILLONNAGE | 52 |
| 1.1. | Points d'échantillonnage | .52 |
| 1.2. | Modes de prélèvement et de conservation des échantillons | .53 |
| 1.2.1. | Mode de prélèvement | 53 |
| 1.2.2. | Mode de conservation | 53 |
| 2. PR | ROCÉDURES ANALYTIQUES | 53 |
| 2.1. | Mesures au laboratoire | 53 |
| 2.1.1. | Méthode par Spectrométrie d'Absorption Atomique à flamme | 54 |
| 2.1.1.1 | . Appareillage | 54 |
| 2.1.1.2 | P. Préparation de l'échantillon | 54 |
| 2.1.1.3 | Dosage | 55 |
| 2.1.2. | Méthode par chromatographie ionique | 55 |
| 2.1.2.1 | . Appareillage | 55 |
| 2.1.2.2 | P. Préparation de l'échantillon | 56 |
| 2.1.2.3 | Dosage | 56 |
| CHAF 1. | PITRE V : PRÉSENTATION ET EXPLOITATION DES RESULTATS COORDONNEE GEOGRAPHIOUE DE CHAOUE SITE DE | 57 |
| | PRELEVEMENT | 57 |
| 2. | METHODE PAR SPECTROMETRIE D'ABSORPTION ATOMIQU | JE |
| | A FLAMME | 58 |
| 3. | METHODE PAR CHROMATOGRAPHIE IONIQUE | 63 |
| 3.1. | Anions | 64 |
| 3.2. | Cations | 66 |
| CON | | <u>(</u> 0 |
| | CONCLUSION | |
| | | 07 07 |
| | ENULAIUKEII | 00 |
| KEFI | EKENCES BIBLIOGKAPHIQUES1 | 08 |

Liste des figures

| Figure 1 : Interaction rayonnement matière | 15 |
|---|------------|
| Figure 2 : Spectres des niveaux d'énergies | . 15 |
| Figure 3 : Principe d'Heisenberg | . 17 |
| Figure 4 : Effets Doppler et Lorentz | . 18 |
| Figure 5 : Cas d'une trop grande bande passante du monochromateur d'où | |
| sensibilité faible | . 19 |
| Figure 6 : Longueur d'onde reçue par les atomes absorbants dans | |
| le cas de la cathode creuse | . 20 |
| Figure 7 : Loi de Beer-Lambert | 24 |
| Figure 8 : Méthode de la correction D2 | 26 |
| Figure 9 : Correction Smith-Heiftjie | .27 |
| Figure 10 : Observation de l'effet Zeeman sur les atomes | 28 |
| Figure 11 : Spectromètre d'absorption atomique | . 28 |
| Figure 12 : Photographie d'une lampe à cathode creuse | . 29 |
| Figure 13 : Principe de fonctionnement d'une lampe à cathode creuse | . 29 |
| Figure 14 : Schéma d'une lampe à décharge | . 30 |
| Figure 14 : Modulation mécanique ou électronique du faisceau lumineux pour | |
| amplification sélective du signal de la lampe | . 31 |
| Figure 16 : Schéma de principe du brûleur des spectromètres 3100-3300 | |
| de Perkin Elmer | . 31 |
| Figure 17 : Profil de température dans une flamme air-acétylène | 32 |
| Figure 18 : Monochromateur en absorption atomique | . 33 |
| Figure 19 : Détection synchrone | 34 |
| Figure 20 : Optique d'un spectromètre double-faisceau | 35 |
| Figure 21 : Fonctionnement de la vanne d'injection en position chargement | .42 |
| Figure 22 : Fonctionnement de la vanne d'injection en position injection | 42 |
| Figure 23 : Principe de mesure de conductivité | . 44 |
| Figure 24 : Vue aérienne de la baie de Diego-Suarez | . 48 |
| Figure 25 : Image caler par MAPINFO | 53 |
| Figure 26 : Spectrophotométrie d'Absorption Atomique à flamme (AA240FS) | 55 |
| Figure 27 : Chromatographie ionique (DX-120) | .57 |
| Figure 28 : Filtration d'un échantillon | .58 |
| Figure 29 : Représentation des éléments traces sur les rivages de la Baie | .61 |
| Figure 30 : Représentation des éléments Fe et Pb | .62 |
| Figure 31 : Teneur en fer et plomb (mg/L) | .62 |
| Figure 32 : Représentation des éléments Mn, Co, Zn, Ag, Cu et Cd | . 63 |
| Figure 33 : Représentation des oligo-éléments sur le secteur de l'Université | . 63 |
| Figure 34 : Representation des oligo-elements sur le secteur du MAHAMODO | . 64 |
| Figure 35 : Representation des oligo-elements sur les deux secteurs | () |
| STAR et SECREN | 04 |
| Figure 36 : Representation des oligo-elements sur les deux secteurs DORDONG | (F |
| El I Cau du JIKANIA | .03 |
| rigure 57. Representation des elements inajeurs et mineurs | " |
| Sur les rivages de la bale | . UO 66 |
| Figure 30. Représentation des anions majeurs et fillieurs sur les rivages de la Bale. | .00 |
| rigule 59. Representation des anions majeurs | . 07 |

| 57 |
|----|
| 58 |
| |
| 58 |
| 58 |
| 57 |
| 73 |
| |
| 74 |
| |
| 74 |
| 79 |
| 32 |
| |

Liste des tableaux

| 57 |
|-----|
| 5/ |
| 58 |
| 59 |
| 63 |
| 72 |
| 79 |
| 79 |
| |
| 81 |
| |
| 82 |
| 83 |
| 84 |
| 85 |
| 85 |
| 86 |
| |
| .87 |
| |
| 88 |
| 89 |
| 91 |
| 101 |
| |

Liste des annexes

| : L'eau | 70 |
|---|--|
| : Baie de Diégo-Suarez | 78 |
| : Grandeurs caractéristique des deux méthodes | 81 |
| : Paramètres analysables avec les méthodes d'analyse | |
| par Spectrométrie d'Absorption Atomique à Flamme (FAAS) | |
| et par Chromatographie ionique (CI) | . 86 |
| : Normes de la qualité de l'eau | 87 |
| : Représentations des résultats | 89 |
| | : L'eau : Baie de Diégo-Suarez : Grandeurs caractéristique des deux méthodes : Paramètres analysables avec les méthodes d'analyse par Spectrométrie d'Absorption Atomique à Flamme (FAAS) et par Chromatographie ionique (CI) : Normes de la qualité de l'eau : Représentations des résultats |

INTRODUCTION GENERALE

L'eau est un élément indispensable pour tout être humain et ses conditions d'existence, elle est aussi l'élément primordial de l'ensemble de l'écosystème de la planète et leur milieu. Quatre vingt dix sept virgule quatorze pour cent (97,14%) de l'eau de la planète est formée par l'eau de mer alors que l'eau douce ne représente que deux pour cent (2,86%), La qualité des eaux dans le monde a connu depuis quelques années une grande détérioration à cause des différentes sortes de pollution. Ces pollutions résultent principalement des activités humaines, telles que les rejets industriels non contrôlés, l'utilisation intensive des engrais chimiques dans l'agriculture ainsi que l'exploitation désordonnée des ressources en eau. Ces activités peuvent produire des modifications dans la composition chimique de l'eau et la rendent impropre aux usages souhaités, y compris la consommation humaine. Les polluants sont véhiculés à travers le cycle de l'eau, à l'état de gaz par sublimation, à l'état soluble ou adsorbé à des particules solides. Ainsi les modes d'arrivée des polluants sont diversifiés : rejet direct en mer, arrivée des eaux continentales, par voie souterraine, les eaux de pluies, les courants marins et aériens. Les polluants s'accumulent le long de la chaîne alimentaire.

Comme l'économie de la ville de Diégo-Suarez repose sur trois secteurs d'activités liées à sa Baie : la construction navale avec la SECREN, la pêche thonière avec l'entreprise Pêche et Froid de l'Océan Indien (PFOI) et l'exploitation des marais salants d'Anamakia avec la Compagnie Salinière de Madagascar (CSM). Les secteurs industriels utilisent exclusivement la baie pour les besoins de ses activités. Considérée comme la deuxième plus belle et plus grande baie du monde après celle de Rio de Janeiro, cette rade extraordinaire offre cent cinquante six kilomètre (156 km) de côtes et de nombreuses baies, mais en contre partie la pollution marine est une problématique environnementale qu'on tend à oublier. Tous les déchets sont déposés en vrac sur les rivages: les matières organiques attendent leurs décompositions par les micro-organismes, les matières légères sont éparpillés par le vent; les matières inertes comme les métaux et les verres restent dans leurs états et encombrent le site. Les rejets industriels et les eaux usées sont déversés sans aucun traitement dans la Baie.

A cause de ces différentes sortes de pollution qui affectent la Baie, des études particulières sont effectuées sur les eaux de puits, sources et les eaux de l'exutoire sur les rivages de la Baie de la ville de Diégo-Suarez. La présente étude a pour objectifs d'évaluer la teneur des éléments traces, mineurs et majeurs dans l'eau qui surgit dans la Baie et pour suivre l'évolution de la qualité de l'eau sur les rivages afin d'assurer l'usage en eau potable de la population riveraine. A Madagascar, 90% de la population vivent dans les régions rurales dont les sources en eau utilisées dans la vie quotidienne sont principalement des sources d'origines différentes "sources naturelles" et des puits traditionnels. Pour cela, l'Etat malgache a adopté depuis quelques années la politique d'approvisionnement et d'adduction d'eau potable pour la population, surtout pour les zones rurales qui n'ont pas accès à l'eau de la JIRAMA. Elle se voit à travers les ramifications de nombreux projets qui touchent la gestion de l'eau.

Dans ce cas, l'étude de la qualité de l'eau est nécessaire pour qu'on puisse garantir sa potabilité. Donc pour atteindre cet objectif, les méthodes d'analyses Spectrométrie d'Absorption Atomique et Chromatographie Ionique sont utilisées. Le logiciel MAPINFO est l'une des outils pour l'analyse statistique des données.

Pour mener à terme le sujet de recherche, le corpus de ce travail est divisé en deux grandes parties :

- les notions théoriques des deux méthodes d'analyses ;
- les travaux personnels :
 - description de la zone d'étude ;
 - les travaux de terrain ;
 - présentation et l'exploitation des résultats.



CHAPITRE I : METHODE D'ANALYSE PAR SPECTROMETRIE D'ABSORPTION ATOMIQUE

1. INTRODUCTION [8]

La spectrométrie par absorption permet de doser une soixantaine d'éléments chimiques à l'état de traces (quelques milligrammes par litre). L'analyse se base sur l'absorption de photons par des atomes à l'état fondamental, et on utilise à cet effet en général des solutions sauf dans le cas des hydrures. Une préparation est donc souvent nécessaire : dissolution d'un alliage par exemple.

La méthode est quantitative et relative (la courbe d'étalonnage est donc nécessaire)

Cette méthode présente de nombreux avantages .Elle est très sélective, il n'y pas d'interférences spectrales ou alors elles sont connues ; la technique est simple si on sait préparer les solutions initiales. Cette est très documentée : tous les pièges sont connus et répertoriés dans le COOK BOOK livré avec l'appareil ; elle est peu chère : de cent à deux cent mille franc (100 à 200 000 Fr).

Cependant, on peut noter un certain nombre de limites :

- pour des raisons technologiques et non de principes, certains éléments, comme les gaz rares, les halogènes... ne peuvent être analysés par spectrométrie, leur énergie d'absorption n'étant pas comprise entre cent quatre vingt et mille nanomètre (180 et1000 nm).
- les concentrations doivent être à l'échelle de traces afin de rester dans le domaine de linéarité de la loi de Beer-Lambert, car sa dynamique est limitée.
- l'existence d'interférences chimiques sévères complique parfois (exemple: calcium/phosphore).
- l'aspect non qualitatif de la technique impose la connaissance des éléments à doser afin de choisir la source adaptée les réglages préliminaires se basent sur des paramètres qui ne sont pas toujours indépendants.

2. PRINCIPE DE FONCTIONNEMENT [8]

2.1. Fondements des méthodes de mesure par absorption atomique

2.1.1. Règle de Bohr

Dans le cas particulier de l'absorption atomique, on travaille sur des atomes libres à l'état fondamental : ces atomes peuvent absorber des photons et passer ainsi à leurs différents états excités peu nombreux à cause des règles de sélection qui interdisent le nombre total de combinaisons que l'on pourrait réaliser entre les états excités et l'état fondamental. Pour un atome, on peut donc faire de l'absorption sur les raies qui correspondent au passage état fondamental - états excités, mais avec une sensibilité différente liée aux coefficients d'Einstein différents pour chaque niveau excité. Ces raies sont appelées raies de résonance bien que l'on réserve quelquefois cette appellation à la plus sensible d'entre elles.

On peut schématiser cette interaction matière-rayonnement par la figure 1 cidessous :



<u>Figure 1</u> : Interaction rayonnement matière

Les photons absorbés étant caractéristiques des éléments absorbants, et leur quantité étant proportionnelle au nombre d'atomes d'élément absorbant, l'absorption permet de mesurer les concentrations des éléments que l'on a décidé de doser.

2.1.2. Remarque sur la validité de la loi de Bohr

Cette représentation et l'application de la règle de Bohr sont insuffisantes pour rendre compte des observations. En effet, d'après ce qui précède, on n'explique pas la "largeur" des raies d'émission et d'absorption. Or celle-ci est déterminante dans le choix de la technique utilisée, notamment au niveau du choix de la source lumineuse.

Voyons d'abord l'origine de ces largeurs de raies, puis la façon dont on s'accommode techniquement de ce phénomène.

D'après la loi de Bohr les niveaux d'énergie et les spectres devrait présenter l'allure suivante:



Figure 2 : Spectres des niveaux d'énergies.

2.1.3. Largeur des Raies Spectrales et des Profils d'Absorption

Si l'on examine les deux raies monochromatiques (jaunes) du sodium émises par une lampe à décharge avec un appareil suffisamment résolvant, on constate que les photons émis occupent un domaine étroit mais non nul, donc que les raies ont une certaine "largeur".

Pour les spectroscopistes, il existe trois causes principales de l'existence de cette largeur

- le principe d'incertitude, à l'origine de la largeur "naturelle"
- l'effet Doppler, responsable de la largeur Doppler
- les collisions entre émetteurs ou absorbeurs, conduisent à la largeur "Lorentz"

La largeur de la raie est mesurée à mi-hauteur de la raie (valeur de l'intensité égale à la moitié de l'intensité I_{max} au centre de la raie).

2.1.3.1. Largeur Naturelle

La largeur naturelle est liée au principe d'incertitude d'Heisenberg. Pour un atome excité, le principe d'Heisenberg peut s'écrire:

$$\Delta E \cdot \tau \ge \frac{h}{2\pi}$$

avec :

- τ est de l'ordre de dix puissance moins huit seconde (10⁻⁸ s) pour des atomes libres et pour les raies de résonance qui sont les raies provenant du niveau excité le plus probable parmi les niveaux excités les plus proches de l'état fondamental
- ΔE donnée par la relation de Bohr ou celle de Ritz.

Cette largeur est irréductible: elle ne serait nulle que si la durée de vie de l'atome ou la molécule dans l'état excité était infinie, ce qui signifierait alors que l'atome ou la molécule n'émettrait plus.

Cette incertitude sur l'énergie amène une incertitude sur la fréquence ou la longueur d'onde.

$$\Delta v_{\rm N} = \frac{\Delta E}{h} = \frac{1}{2\pi\tau} = \frac{A_{21}}{2\pi}$$
$$\tau = \frac{1}{A_{21}}$$

Dans le cas de l'absorption atomique, la largeur naturelle est souvent négligeable devant les deux autres causes d'élargissement comme le montre l'exemple numérique suivant.

Exemple sur la largeur naturelle: Pour t = 5.10^{-8} et $\lambda = 500$ nm

$$\Delta v_N = \frac{1}{2\pi\tau} = 3.2 \cdot 10^6 Hz$$

$$\Delta\lambda_N = \frac{\lambda^2}{c} \Delta\nu_N = 2.7 \cdot 10^{-6} nm$$

C'est donc une largeur très faible. Les énergies des photons sont donc distribuées dans un domaine très étroit et l'intensité de la raie résultante est une laurentienne que montre la figure 3.





2.1.3.2. Largeur Doppler

Elle est due au déplacement de l'émetteur ou absorbeur par rapport au détecteur et calculable par la mécanique statistique.

Pour une raie émise par un atome de masse atomique M dans un milieu gazeux peu dense à la température absolue T, on obtient :

$$\Delta v_D = 0.716 \cdot 10^{-6} v_0 \sqrt{\frac{T}{M}}$$

On voit donc que la largeur de la raie croît avec la température. L'intensité lumineuse de la raie est distribuée suivant une gaussienne.

$$I_{v} = I_{v_{0}} exp\left[-\frac{C^{2}}{\sigma^{2} - v^{2}}(v - v_{0})^{2}\right]$$

$$\sigma = \sqrt{\frac{2RT}{M}}$$

Exemple numérique pour la largeur Doppler

Pour la raie 422 nm émise par le calcium dans une flamme à 3000 K (M = 40). Δ λD = 2,6.10 3 nm On voit que c'est une valeur beaucoup plus grande que celle de la largeur naturelle (1000 fois plus large !).

2.1.3.3. Largeur Lorentz

La largeur Lorentz croît avec la pression. En effet, elle est due aux chocs entre les atomes émetteurs donc de la pression du milieu où ils se trouvent: cette pression définit un libre parcours moyen, calculable là encore par la mécanique statistique, qui est de l'ordre de 10^{-10} à la pression atmosphérique.

Le profil est Laurentien

$$I_{v} = I_{v_{0}} \frac{\left(\frac{1}{2\pi\tau}\right)^{2}}{(v - v_{0})^{2} + \left(\frac{1}{2\pi\tau}\right)^{2}}$$

$$\Delta\lambda_2 = 2,7.10^{-3}$$
 nm pour Ca 422 nm

La largeur est voisine de la largeur Doppler, mais le profil général est assez différent pour Lorentz et Doppler.

2.1.3.4. Combinaisons des différents effets

Les deux effets Doppler et Lorentz se combinent pour donner un profil complexe appelé profil de Voigt, avec une prépondérance du profil Doppler au centre de la raie, et une prépondérance du profil Lorentz sur les bords.

$$I(x) = C^{te} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{e^{-y^2}}{(x-y)^2 + a^2} dy$$
$$Y = \frac{2(v_0 - v)}{\Delta v_D} \sqrt{ln2}$$
$$a = \frac{\Delta v_L}{\Delta v_D} \sqrt{ln2}$$



Figure 4 : Effets Doppler et Lorentz

Nous verrons que ces phénomènes de largeur des raies et des profils d'absorption peuvent avoir une grande importance en spectrophotométrie d'absorption atomique. On tiendra compte de ce phénomène en utilisant une source d'atomes émetteurs donnant des raies de largeur plus fine que les profils d'absorption des mêmes atomes, les maxima des raies émises et des profils d'absorption restant les mêmes pour un atome donné et une transition électronique donnée.

2.1.4. Remarques sur les largeurs

On peut provoquer un "élargissement" des raies d'émission et des profils d'absorption en appliquant des champs magnétiques (effet Zeeman) ou électriques (effet Stark) aux atomes. Il s'agit plutôt d'une "multiplication" des raies plutôt que d'un élargissement, les composantes du multiplet pouvant avoir la même largeur que la raie ou le profil sans champ, la séparation des composants étant liées à l'intensité du champ, ou pourrait croire à un simple élargissement pour les champs faibles.

Les effets liés à la pression sont complexes et peuvent provoquer des déplacements des maxima des raies et des profils d'absorption.

2.1.5. Conséquences sur le choix de la source lumineuse

Comme on l'a vu au paragraphe ci-dessus, les raies d'émission mais aussi les profils d'absorption ne sont pas discrets. Ils ont une certaine largeur.

L'idéal serait d'utiliser une raie monochromatique de la longueur d'onde correspondant au maximum du profil d'adsorption. Mais pour obtenir une telle raie, il faudrait des monochromateurs de très haute qualité, ce qui rend l'appareil très cher. Les monochromateurs qu'on utilise habituellement ont une bande passante beaucoup plus large que la bande dans laquelle un atome absorbe. Avec une telle source de lumière "continue", une mesure est possible mais la sensibilité est très basse car seule une très faible partie de l'intensité est absorbée par les atomes. Voyons cela sur la figure 5.





Pour éviter ce problème lié à une trop grande largeur de la bande passante du monochromateur, on utilise des lampes à cathode creuse.

Les lampes à cathode creuse fournissent des raies très fines de la longueur d'onde des raies d'émission des atomes qui la constituent. Pour obtenir le maximum d'intensité à la longueur d'onde du maximum d'absorption de l'élément à doser, on utilise une cathode constituée d'atomes de cet élément. La température et la pression dans la cathode étant plus basses que dans la flamme, le spectre émis par la lampe est plus fin que le spectre d'absorption comme le montre la figure 6.





Comme le montrent ces deux profils, la lampe à cathode creuse fournit des conditions expérimentales permettant une bonne sensibilité.

Cette méthode marche très bien pour la plupart des atomes. Un problème peut cependant survenir: si le spectre d'émission de la cathode présente une raie parasite dans la région d'absorption utilisée, la loi de Beer-Lambert (utilisée pour relier l'intensité au nombre d'atomes absorbant) montre une perte de sensibilité et une courbure qui peuvent être importantes.

2.2. Atomisation.

Il s'agit donc obtenir des atomes à l'état fondamental, relier l'absorption causée par ces atomes à leur nombre et ensuite ce nombre à leur concentration dans la solution à doser. Pour obtenir des atomes libres, deux méthodes sont possibles suivant les éléments que l'on a à doser.

Si l'on doit doser du mercure ou des éléments pouvant former des hydrures, ceux-ci sont facilement libérés sous forme atomique. Pour les autres éléments, il faut atomiser. Pour obtenir des atomes libres à partir d'un échantillon, une technique consiste à chauffer l'échantillon de telle sorte que l'énergie thermique dissocie les particules (atomes ions ou molécules). D'autres méthodes sont également détaillées dans la mise en œuvre. Dans bien des cas, il faudra un chauffage énergique et une température élevée pour obtenir des atomes isolés.

La méthode de dosage par absorption atomique nécessite d'avoir les atomes à l'état fondamental, afin d'observer les raies caractéristiques de l'élément. Or, on pourrait penser

que l'atomisation dans la flamme fournit essentiellement des atomes dans des états excités, puisque la température de la flamme est usuellement de l'ordre de 2000 à 3000 K.

En fait, lors de la dissociation thermique des molécules ou des sels, une très large proportion des atomes se trouve à l'état fondamental. Montrons cela par un petit calcul basé sur la distribution de Boltzmann:

Quand la solution est vaporisée dans la flamme, on obtient population de N atomes dans différents états W_K : la répartition entre ces différents états dépend de la température T en K de la flamme que l'on suppose en équilibre thermodynamique. On peut calculer le nombre d'atomes Nj dans l'état Wj (énergie d'excitation) par rapport, soit au nombre total N d'atomes libres, soit au nombre Ni d'atomes à l'état fondamental (on choisit Wi = 0). La loi de répartition de Boltzmann s'écrit en effet :

$$N_{j} = N \frac{g_{j} exp(-W/KT)}{\sum_{K} g_{k} exp(-W_{j}/KT)} = N_{i} \frac{g_{j}}{g_{i}} exp(-W_{j}/KT)$$

Les flammes utilisées en absorption atomique sont comprises entre deux mille à trois mille degrés kelvin (2 000 à 3 000 °K), la valeur de Nj est souvent très faible.

Pour des éléments comme le zinc qui ont de potentiels d'excitation de l'ordre de 5,8 eV, on trouve Nj = 7,3 10-15 Ni à deux mille degrés kelvin (2 000 °K).

On peut considérer que dans la flamme presque tous les atomes libres sont à l'état fondamental.

2.3. Mesures

2.3.1. Loi de Beer-Lambert

L'absorption est un phénomène probabiliste et il faut avoir suffisamment de photons et d'absorbeurs pour pouvoir étudier le phénomène (et pour que les détecteurs fonctionnent).

On peut remarquer que l'absorption est limitée par deux "bornes" :

- s'il n'y a pas d'espèces absorbantes, aucun photon ne sera absorbé et le milieu sera parfaitement transparent (quel que soit d'ailleurs les longueurs d'onde des photons).
- si la concentration des espèces absorbantes devient infinie, plus aucun photon ne va arriver au détecteur et le milieu sera opaque, au moins dans les bandes d'absorption.

C'est pour cette raison que les absorptions ou les transmissions sont exprimées en pourcentage, le premier cas correspondant à une absorption de zéro pour cent (0%) ou une transmission de cent pour cent (100%), le deuxième cas correspond quant à lui à une absorption de cent pour cent (100%), ou une transmission de zéro pour cent (0%) dans la bande d'absorption.

Pour les cas intermédiaire, l'absorption va varier entre zero et cent pour cent (0 et 100%) suivant la concentration, mais suivant aussi la longueur d'onde des photons, l'absorption étant maximum (pour une concentration donnée) au maximum du profil d'absorption.

Dans les techniques de spectrophotométrie d'absorption, on va donc utiliser des rayonnements considérés comme "monochromatiques", c'est-à-dire plus étroits que les profils d'absorption, et si possible centrés sur les maxima d'absorption où l'absorption est

maximum pour une concentration donnée. Dans certains cas (spectrophotomètre d'absorption moléculaire) il faudra rechercher ces maxima d'absorption en traçant d'abord le spectre d'absorption, puis sélectionner un rayonnement "monochromatique" centré sur le maximum de la bande d'absorption, puis établir la relation entre l'absorption et le nombre d'absorbeurs, à cette longueur d'onde.

Pour l'établissement de la loi de Beer-Lambert on suppose donc que l'on dispose d'un rayonnement monochromatique (ou du moins de largeur plus fine que le profil d'absorption) d'intensité constante $I_{0\lambda}$ à la longueur d'onde λ correspondant en général au maximum du profil d'absorption. Comme on l'a vu dans le paragraphe sur les largeurs de raies, cette approximation est justifiée.

2.3.2. Expressions de la loi

On obtient:

$$log_{10} \frac{I_{0\lambda}}{I_{\lambda}} = \varepsilon_{\lambda} lC$$
$$log_{10} \frac{I_{0\lambda}}{I_{\lambda}}$$

S'appelle l'absorbance ou densité optique (à ne pas confondre avec le % d'absorption). En effet :

absorbance = ABS =
$$log_{10} \frac{I_{0\lambda}}{I_{\lambda}} = \varepsilon_{\lambda} l_{c}$$

% absorption = %A = $100 \frac{I_{0\lambda} - I_{\lambda}}{I_{0\lambda}}$
% transmission = %T = $100 \frac{I_{\lambda}}{I_{0\lambda}} = 100 - %A$
ABS = $log_{10} \frac{100}{\% T} = \log_{10} \frac{100}{100 - \% A}$

Le % A varie entre 0 et 100. Le % T varie entre 100 et 0.

Quand la concentration varie entre zéro et l'infinie (0 et ∞), l'absorbance ABS varie en théorie elle aussi de zéro et l'infinie (0 à ∞).Une absorbance de trois (3) signifie que seulement un (1) photon sur mille (1000) parvient au détecteur et un (1) sur dix mille (10 000) pour une absorbance de quatre (4).

L'absorbance à une longueur d'onde donnée est proportionnelle à la concentration des espèces absorbantes, ce qui est à la base de l'analyse quantitative.

Lorsqu'on veut faire de l'analyse quantitative par spectrophotométrie d'absorption:

- on mesure d'abord le profil ou la bande d'absorption pour déterminer le ou les maxima de ε_{λ} (avec une solution de concentration donnée permettant une absorption suffisante).
- on choisit alors la longueur d'onde λ pour laquelle ε_{λ} est maximum. Comme ε_{λ} varie avec λ , on aura intérêt, pour une concentration donnée, à choisir la longueur d'onde pour laquelle ε_{λ} est maximum, afin d'avoir l'absorbance la plus élevée possible.

• on établit une courbe d'étalonnage donnant l'absorbance en fonction de la concentration connue des solutions étalon.

On doit obtenir une droite ABS = $\varepsilon_{\lambda} l c$ passant par l'origine et dont la pente est $\varepsilon_{\lambda} l$.

Dans la mise au point d'une nouvelle analyse, il est important de réaliser cette étape d'étalonnage complète et ne pas se contenter de faire une règle de trois à partir d'une seule solution étalon permettant de déterminer ε_{λ} en mesurant l'absorbance à la longueur d'onde λ , car de nombreux phénomènes provoquent des déviations à la loi linéaire: courbures, passage hors origine...Il faut faire attention à bien se placer dans la partie linéaire de la courbe.

En pratique, les appareils mesurent des intensités et convertissent en absorbance, et à cause de la loi logarithmique (compression des données), il peut s'avérer difficile de mesurer des ABS fortes (au delà de 3 ou 4).

2.3.3. Déviations et limitations de la loi de Beer-Lambert

2.3.3.1. Lumière parasite

Prenons l'exemple de la présence d'une lumière parasite d'intensité I_p à une longueur d'onde extérieure à la bande ou au profil d'absorption et tombant sur le détecteur avec I_{λ} .

Celui-ci va mesurer l'intensité I_{λ} + I_p , qui va varier entre $I_{0\lambda}$ + Ip et Ip quand la concentration de l'espèce absorbant à λ varie de zéro à l'infini.

L'absorbance mesurée vaut alors :

$$ABS_{p} = \log_{10} \frac{I_{0\lambda} + I_{p}}{I_{\lambda} + I_{p}}$$

au lieu de

$$ABS = log_{10} \frac{I_{0\lambda}}{I_{\lambda}}$$

Elle tend vers une asymptote horizontale :

$$ABS_p = \log_{10} \frac{I_{0\lambda} + I_p}{I_p}$$

au lieu de tendre vers l'infini.





Figure 7 : Loi de Beer-Lambert

On voit que si $I_p \approx 1\%$ $I_{0\lambda}$, l'asymptote est voisine de deux (2), ce qui limite sévèrement la dynamique de mesure.

2.3.3.2. Influence du bruit

Toute mesure d'intensité du rayonnement est accompagnée d'un "bruit" qui a plusieurs origines: source de rayonnement, fluctuations dans le nombre d'espèces absorbantes, bruit du détecteur, de l'électronique... et à cause de la loi logarithmique, l'incertitude obtenue sur la concentration en exploitant la loi de Beer-Lambert va varier avec cette intensité. Dans le meilleur des cas le bruit va être apporté par le détecteur et il est différent en UV-VIS et en IR :

- en UV-VIS le bruit est proportionnel à \sqrt{I} , I étant l'intensité mesurée par le détecteur
- en IR, le bruit peut être considéré comme constant

On note qu'il vaut mieux éviter de travailler vers les absorbances très fortes ou très faibles pour obtenir une incertitude relative tolérable.

2.3.3.3. Autres perturbations

Il existe d'autres phénomènes pouvant perturber la mesure des intensités: notamment la présence de particules (diffusion, turbidité), la présence d'autres constituants ayant une absorption à la longueur d'onde de travail (interférences), la dérivée d'intensité I_0 de la source... Un certain nombre de techniques et de traitements des données permettent de s'affranchir ou de limiter ces phénomènes, notamment en spectrophotométrie d'absorption atomique pour la correction de la diffusion ou absorption due au fond, en spectrophotométrie moléculaire (UV-VIS et IR) pour la correction des interférences ou mieux l'analyse multi-composants.

2.3.3.4. Correction de la diffusion et de l'absorption de fond en spectrophotométrie d'absorption atomique

Grâce à la coïncidence des maxima des profils d'absorption et des raies d'émission et à leur finesses, nous savons que cette technique d'absorption atomique est très sélective

et n'est pas sujette à des interférences spectrales, contrairement à la spectrophotométrie d'absorption moléculaire où les spectres d'absorption sont constitués de larges bandes pouvant se chevaucher.

Mais l'intensité d'une raie, même monochromatique, peut être affaiblie par diffusion par des particules ou être absorbée par des composés moléculaires présents avec les atomes: si ce phénomène n'est pas corrigé, on fera une erreur (par excès) sur l'estimation des concentrations des atomes: ces phénomènes de diffusion et d'absorption de fond sont particulièrement importants dans la technique du four graphite et il est impératif de les corriger sinon les erreurs sur les concentrations seront considérables. Il existe actuellement trois techniques utilisées pour cette correction :

- la correction avec source D2 (lampe au deutérium)
- la correction Smith-Heiftje
- la correction par effet Zeeman

Les deux dernières étant généralement les plus efficaces. Elles sont basées sur le fait que la diffusion ou l'absorption de fond est non "structurée" et à peu près constante dans toute la bande passante du monochromateur, qui est très grande devant le profil d'absorption des atomes; en d'autres termes, si on avait une raie monochromatique dont on puisse faire varier la longueur d'onde dans toute la bande passante, la perte d'intensité par diffusion ou absorption de fond serait constante dans cette bande.

Pour des atomes présents à la concentration c, l'absorbance mesurée sera la somme de l'absorbance due aux atomes et de l'absorbance due à la diffusion ou à l'absorption de fond, ce qui provoque une erreur par excès.

On pourrait supposer que puisque la spectrophotométrie d'absorption atomique est une technique relative, ce phénomène aura été pris en compte à l'étalonnage (décalage de la droite d'étalonnage qui ne passerait plus par l'origine), mais ceci ne serait "vrai" que si la matrice contenant les étalons et les échantillons était la même, ce qui est rarement le cas.

On peut aussi envisager d'ajouter des quantités connues d'atomes à doser à l'échantillon (méthode des ajouts dosés), mais on perd souvent en précision de mesure par ces méthodes.

2.3.3.5. Premier moyen: Méthode de la correction D2

On utilise une lampe au deutérium qui émet un spectre continu assez intense dans l'UV (entre 190 et 500 nm) et on mélange les faisceaux des lampes D2 et de la lampe à cathode creuse de l'élément à doser qui vont traverser alternativement la cellule d'absorption (four graphite).

La lumière de la raie de travail émise par la lampe à cathode creuse est absorbée aussi bien par les atomes que par l'absorption "parasite", alors que l'intensité émise par la lampe au deutérium dont le spectre est continu, n'est pratiquement affectée que par l'absorption parasite, elle aussi présente dans toute la bande passante du monochromateur, car les atomes ayant une bande d'absorption très faible devant cette bande passante, n'affectent pratiquement pas l'intensité de la source continue, ce qui permet d'écrire:

$$\mathbf{I}_{\mathrm{D}} = \mathbf{I}_{\mathrm{0D}} \exp\left(-\mathbf{k}_{\mathrm{D}} \mathbf{l}\right)$$

et

$$Ic = I_{0c} \exp \left[- (k'_D + k_{0a}) \ l \right]$$

Les figures suivantes présentent les profils d'absorption et d'émission dans la bande passante du monochromateur.

On voit que si on s'arrange pour que $I_{0d} = I_{0c}$ et si l'on mesure le rapport I_c / I_D , on retrouve la loi de Beer spécifique à l'absorption des atomes, à condition que $k_D \approx k_{D'}$ ce qui suppose que le coefficient "d'absorption" parasite est constant sur toute la bande passante du monochromateur.

Si $I_{0D} \approx I_{0c}$, ce qui est fait électroniquement, en faisant le rapport:

$$\frac{I_c}{I_D}$$
 on retrouve donc $\frac{I_c}{I_D} = \exp(-K_{0A}l)$

Mais si le coefficient d'absorption varie dans la bande passante du monochromateur (fond structuré par exemple) et si les intensités I_{0D} et I_{0c} sont trop différentes, la correction d'absorption non spécifique peut devenir inefficace.



Figure 8: Méthode de la correction D2

2.3.3.6. Deuxième moyen: Méthode de correction Smith - Heiftje

Dans cette méthode, on joue sur l'élargissement de la raie d'émission et son "renversement" en alimentant la lampe à cathode creuse avec un courant pulsé ayant des valeurs de crête très fortes. Dans ces conditions, la raie de travail est fortement élargie et même renversée car la lumière va rencontrer sur son parcours à l'intérieur de la lampe des atomes plus froids ce qui va causer une auto-absorption au centre de la raie.

Dans ces conditions, il semble que la raie d'émission se "dédouble" et il n'y aura plus absorption par les atomes si les deux "flancs" s'écartent de la largeur du profil d'absorption. On module alors l'intensité de la lampe.

Dans la phase courant normal, les atomes et le fond absorbent le rayonnement, alors que dans la phase courant fort, seul le fond absorbe les "flancs" de la raie renversée, ce qui permet donc de corriger l'absorption non spécifique par comparaison des signaux courant fort, courant faible. L'avantage de cette technique est que l'on travaille dans un domaine spectral très réduit autour du profil d'absorption, ce qui permet d'assurer plus facilement la condition de la constance du coefficient d'absorption non spécifique k_D . De plus on obtient l'avantage du double faisceau avec un seul trajet optique.



Figure 9: Correction Smith-Heiftjie

2.3.3.7. Troisième moyen: Correction par effet Zeeman

On peut obtenir cet effet sur le rayonnement émis ou absorbé par des atomes ou des molécules placées dans un champ magnétique. Pour les atomes les raies ou les profils d'absorption se décomposent en plusieurs "composantes" appelés quelquefois multiplets.

On peut faire une observation sur la raie émise à 422,6 nm par le calcium par exemple en plaçant des atomes de calcium excités dans un champ magnétique intense et en observant cette raie soit perpendiculairement au champ magnétique, soit parallèlement.

L'observation dans une direction perpendiculaire au champ montre une décomposition de la raie 422,6 nm en trois composantes :

 Une composante π à la même longueur d'onde (non déplacée) et polarisée parallèlement au champ ; Deux composantes σ déplacées de part et d'autre de la composante π, le déplacement étant proportionnel à l'induction B, de même intensité (moitié de celle de π) et polarisées perpendiculairement au champ

Si on observe la raie dans une direction parallèle au champ magnétique, on ne voit que les deux composantes σ , polarisées circulairement, la composante π ayant disparu.

C'est l'effet Zeeman "normal" (qui n'est pas le plus courant.) alors que le sodium placé dans les mêmes conditions, donne pour les deux raies de résonance D_1 et D_2 un effet Zeeman "anormal".

La raie D_1 est décomposée en quatrer (4) composantes (2 π , 2 σ), et la raie D_2 en six (6) composantes (2 π , 4 σ) pour une observation perpendiculaire au champ.

Pour une observation parallèle au champ, D_1 donne deux (2) composantes σ et D_2 quatre (4) composantes σ .

Si les états de polarisation sont les mêmes que pour le calcium pour les composantes π et σ dans les deux directions d'observation, on note que les composantes π sont aussi déplacées pour l'effet Zeeman anormal, ce déplacement étant plus faible que pour les composantes σ .



Figure 10 : Observation de l'effet Zeeman sur les atomes

3. APPAREILLAGE EN ABSORPTION ATOMIQUE [9]

Un schéma plus détaillé des composants d'un spectromètre d'absorption atomique est présent ci-dessous.





3.1. source

On utilise en spectrométrie deux types de sources:

- la lampe à cathode creuse
- la lampe EDL

3.1.1. Les lampes à cathode creuse (hollow cathode lamps)

Les lampes à cathode creuse sont, pour la plupart des éléments analysables par absorption atomique, d'excellentes sources lumineuses.



Figure 12 : Photographie d'une lampe à cathode creuse.

Elles sont constituées :

- d'un cylindre creusé à l'une de ses extrémités et fait du métal dont on veut produire le spectre d'émission ; la cathode ;
- d'une anode ;
- d'une enceinte scellée en verre avec une fenêtre la plus transparente possible aux longueurs d'onde considérées (quartz, verre borosilicate) ; cette enceinte est remplie d'argon (Ar) ou de néon (Ne) à basse pression (quelques Pa).

Lorsqu'une tension électrique est appliquée entre l'anode et la cathode, trois cent à qutre cent volte (300 à 400 V), quelques atomes du gaz neutre de remplissage sont ionisés et accélérés vers la cathode. Ils arrachent ainsi des atomes métalliques de cette dernière (on parle de pulvérisation). Les chocs avec les ions Ar+ ou Ne+ vont ensuite porter les atomes métalliques à un état excité (phase d'excitation) dont le retour à l'état fondamental est accompagné de l'émission d'une lumière caractéristique (phase d'émission).



Figure 13 : Principe de fonctionnement d'une lampe à cathode creuse.

Les lampes à cathode creuse ont une durée de vie limitée. Ceci est dû en premier lieu à l'adsorption du gaz de remplissage sur les surfaces internes de la lampe. A mesure que la pression décroît, l'efficacité des phases de pulvérisation et d'excitation diminue ce qui entraîne une réduction de l'intensité émise.

De nombreux constructeurs augmentent le volume interne des lampes pour que la pression du gaz de remplissage diminue plus lentement ce qui a pour effet d'allonger la durée de vie. Par ailleurs, les atomes métalliques pulvérisés peuvent se redéposés ailleurs que sur la cathode. Cette déplétion peut également affecter la durée de vie de la lampe mais cela est surtout sensible pour les éléments volatiles comme l'arsenic, le sélénium ou le cadmium.

Il est de toute façon préférable de travailler avec un courant de lampe raisonnable pour allonger la durée de vie : cinq à dix milliampère (5 à 10 mA) selon les lampes.

Les cathodes sont en général réalisées dans des métaux de très haute pureté et produisent ainsi des spectres d'émission très purs : les raies parasites dues aux impuretés ont de très faibles intensités.

Il existe également des lampes « multi-éléments » réalisées avec des cathodes en alliage. Ceci permet de pouvoir analyser deux éléments avec la même lampe. On ne peut cependant associer n'importe quels métaux en raison de limitations de nature métallurgique ou spectrale : les métaux utilisés en combinaison doivent avoir des raies caractéristiques éloignées les unes des autres.

3.5.2. Les lampes à décharge (electrodeless discharge lamps).

Les lampes à décharge sont utilisées lorsqu'il n'y a pas de lampe à cathode creuse pour un élément particulier exemple métaux volatiles. La lampe en elle-même est constituée d'une ampoule scellée en quartz dans laquelle se trouve une petite quantité d'élément sous forme de métal ou de sel.

Cette ampoule est placée à l'intérieur d'une bobine radiofréquence. Lorsqu'on applique un courant à la bobine, un champ radiofréquence est créé. Celui-ci vaporise les atomes à l'intérieur de l'ampoule et les porte à un état excité. L'émission des raies caractéristiques accompagne le retour à l'état fondamental.



Figure 14 : Schéma d'une lampe à décharge.

Les lampes à décharge produisent un faisceau lumineux plus intense que les lampes à cathode creuses ; elles sont plus stables et ont une durée de vie bien supérieure. Elles présentent donc des avantages indéniables pour l'analyse. En revanche, elles produisent un faisceau de section bien supérieure ; on ne peut donc tirer bénéfice de leurs avantages qu'avec des appareils spécialement conçus. On trouve des lampes à décharge pour les éléments suivants : Sn, As, Bi, Cd, Cs, Ge, Pb, Hg, P, K, Rb, Se, Te, Th et Zn.

Le faisceau lumineux issu d'une lampe à cathode creuse doit être modulé de manière à réaliser une amplification sélective du signal ; il ne faut pas amplifier les signaux qui ne proviendraient pas de la lampe. Ceci peut être fait de manière mécanique à l'aide d'un hachoir, disque ajouré animé d'un mouvement de rotation ou de manière électronique en modulant le courant alimentant la lampe.

3.2. Dispositif thermique

Comme nous l'avons déjà mentionné, il est nécessaire d'apporter une énergie thermique importante pour réduire les éléments à l'état atomique ; c'est cette énergie thermique qui rompt les liaisons des molécules.





Dans la plupart des cas, on utilise un brûleur dont un schéma de principe est donné en figure 16.

Celui-ci est alimenté par un mélange gazeux combustible / comburant et produit une flamme dont la base est un rectangle d'environ cent millimètre (100 mm) de longueur et un millimètre (1 mm) de largeur. L'axe optique est aligné avec la grande dimension de la flamme qui représente donc la longueur apparaissant dans la relation de Beer-Lambert. L'échantillon mis en solution aqueuse est aspiré et nébulisé (dispersé en très fines gouttelettes) dans ce mélange gazeux. Les éléments à l'état atomique se retrouvent ainsi dans la flamme qui est « traversée » par le faisceau lumineux.



Figure 16 : Schéma de principe du brûleur des spectromètres 3100-3300 de Perkin Elmer.

Seulement une partie de la solution échantillon aspirée par le nébuliseur est utilisée pour l'analyse ; les plus fines gouttelettes sont entraînées avec les gaz dans la tête du brûleur. Le reste est évacué de la chambre de mélange au moyen d'un drain.

Lorsque la flamme est allumée, il est absolument nécessaire qu'un liquide soit aspiré par le nébuliseur (eau distillée ou solution échantillon) sous peine d'endommager la tête du brûleur. De même, avant d'éteindre la flamme, il faut nettoyer le brûleur en aspirant de l'eau distillée pendant quelques minutes.

Les caractéristiques de la flamme – réactivité chimique et température – sont des paramètres importants de l'analyse. La flamme peut être plus ou moins oxydante suivant le rapport combustible / comburant. La température est donnée par la nature des gaz utilisés.



Figure 17 : Profil de température dans une flamme air-acétylène

Il faut garder en mémoire que n'importe quel type de flamme ne convient pas à n'importe quel élément. En général les constructeurs d'appareils indiquent les conditions optimales pour chaque élément. Les autres atomes présents dans la solution jouent également un rôle important.

Le réglage du brûleur comporte l'alignement de la flamme avec le faisceau, l'optimisation de la hauteur de la tête du brûleur ainsi que de l'ouverture du nébuliseur. Pour une solution donnée, on cherche à obtenir l'absorbance la plus élevée.

3.3. Le monochromateur

Le monochromateur sert à sélectionner une bande étroite de longueur d'onde au centre de laquelle se trouve la raie d'absorption de travail. Il est constitué de miroirs et d'un réseau. Le faisceau issu de la flamme est collimaté par une fente d'entrée puis réfléchi par un miroir sur le réseau. A ce niveau-là, il y a dispersion des longueurs d'onde ; l'angle d'émergence du réseau dépend de la longueur d'onde.

Après un second miroir, la fente de sortie ne laisse sortir du monochromateur que le rayonnement compris dans la bande étroite choisie.



Figure 18 : Monochromateur en absorption atomique.

3.4. La détection du rayonnement et le traitement du signal

Dans les méthodes physiques d'analyse, l'appareil utilisé fournit un résultat qui sera le plus souvent un signal électrique représentatif de la grandeur à mesurer : le détecteur est donc un "transformateur" qui fournit un courant ou une tension à partir d'une caractéristique physico-chimique.

En spectrophotométrie d'absorption, la grandeur physique observée est le flux lumineux reçu par un détecteur de photons. Il existe trois types de détecteurs:

- les détecteurs thermiques
- les détecteurs pyroélectriques
- le photomultiplicateur, que nous allons décrire ci-dessous.

Le photomultiplicateur est maintenant universellement employé: ses performances, bien supérieures à celles des cellules photoélectriques, permettent de tirer tout le parti de la supériorité de l'absorption atomique sur l'émission dans les domaines de la séparation des éléments et de la sensibilité. Le photomultiplicateur transforme en courant tous les photons reçus : ceux de la lampe, de la flamme, du laboratoire, alors que seuls les photons issus de la cathode creuse sont intéressants. On module le faisceau lumineux émis par la lampe à la sortie de celle-ci par un cache tournant (on peut aussi alimenter la lampe en courant alternatif). Un amplificateur sélectif ne transmettra au système de lecture de l'absorption que le signal venant de la lampe, éliminant ainsi la lumière parasite.

Il faut maintenant traiter le signal pour l'amener à une valeur compatible avec la lecture faite à l'aide d'un appareil indicateur. Mais nous savons que le signal est entaché de bruit et il sera intéressant de voir comment signal et bruit sont transmis et quel est le moyen le plus efficace pour augmenter le rapport signal sur bruit.

On peut envisager de transformer le signal continu en signal alternatif d'une fréquence supérieure à cent hertz (100 Hz), soit en agissant sur le signal physique : modulation d'un faisceau lumineux par la modulation du courant d'alimentation de la source de lumière ou modulation mécanique par un obturateur tournant.

En spectrométrie de flamme, en absorption, les photons émis par la flamme sont indésirables car reçus par le détecteur, ils viennent se mêler au rayonnement de la source et il faut les éliminer. On utilise alors la technique de la détection synchrone dont le schéma est le suivant :



Vue de face du

Figure 19 : Détection synchrone

La source S émet un rayonnement lumineux dont une partie passe à travers un modulateur tournant (disque percé de trous), on obtient donc un signal lumineux alternatif dont la fréquence dépend de la vitesse de rotation du disque et de son nombre de trous.

Le détecteur D reçoit le rayonnement modulé de la source et le rayonnement (blanc) de la flamme, éventuellement celui du laboratoire. La partie modulée possède la même fréquence que le signal de référence et le rapport de phase entre les deux signaux est constant par construction.

L'amplificateur synchrone ne va amplifier que les signaux à la fréquence de modulation et ayant un rapport de phase constant avec le signal de référence. C'est la détection synchrone.



La détection synchrone agit un peu comme un redresseur sélectif : il ne redresse que les signaux d'une fréquence donnée et présentant un rapport de phase constant avec la référence.

3.5. Optique des spectromètres

Les sources lumineuses ont des fluctuations qui nuisent à la qualité des analyses. Pour pallier cette difficulté on utilise de plus en plus des spectromètres à double faisceau.

Dans cette configuration, le hacheur est « tapissé » de miroirs pour produire un faisceau référence qui permet de mesurer en permanence l'intensité émise par la lampe. La transmission est dans ce cas le rapport de l'intensité du faisceau échantillon (celui qui traverse la flamme) à celle du faisceau référence.



Figure 26 : Optique d'un spectromètre double-faisceau.

CHAPITRE II : METHODE D'ANALYSE PAR CHROMATOGRAPHIE IONIQUE

1. INTRODUCTION [11]

Le nom de chromatographie dérive du mot grec khrôma qui signifie couleur, parce que le premier scientifique à utiliser cette technique, le botaniste russe Tswett, sépara en 1903 les pigments colorés d'une plante verte en filtrant un extrait de celle-ci sur une colonne de verre remplie de craie (CaCO₃) finement pulvérisée. Ce fut la première application de la chromatographie d'adsorption sur colonne.

Tandis que l'on perfectionnait la méthode primitive de chromatographie d'adsorption, d'autres chercheurs s'appliquaient à découvrir de nouveaux procédés chromatographiques basés sur des principes physiques différents. L'avènement des méthodes modernes de détection a également contribué à l'éclosion de plusieurs modes de chromatographie différents. Actuellement, certains types de chromatographe permettent la détection de quantités aussi infimes que des parties par billion (ppb) de composés.

1.1. Historiques [10]

Cette technique récente est apparue dans les années soixante dix (70) grâce à Small, Stevens et Baumann (DOW CHEMICAL) et le terme "chromatographie ionique" désignait alors la séparation d'ions inorganiques par une détection conductimétrique. A l'heure actuelle, ce terme regroupe toutes les méthodes de dosage d'ions (organiques ou pas) par chromatographie en phase liquide, quel que soit le mode de séparation et de détection.

La découverte des principaux modes de chromatographie apparaît dans la liste suivante par ordre chronologique :

- la chromatographie sur couche mince (CCM) (1938). (TLC : Thuin Layer Chromatography)
- la chromatographie sur papier (1944).
- la chromatographie en phase gazeuse (CPG) (1952). (GC : Gas Chromatography)
- la chromatographie sur gel (1959).
- la chromatographie liquide à haute pression (CLHP) (1967). (HPLC : High Pressure Liquid Chromatography)

1.2. Définition de la chromatographie ionique.

C'est une technique analytique qui permet l'analyse qualitative (par séparation des espèces présentes) et quantitative des espèces ioniques présentes dans un échantillon liquide dépourvu de matières en suspension.

D'un point de vue analytique, cette technique est devenue intéressante grâce aux progrès réalisés que l'on peut regrouper en quatre (4) catégories :

- meilleurs composants chromatographiques,
- résines échangeuses de plus grande efficacité,
- échantillons de faible volume,
- détection automatique.
De part les très nombreuses configurations possibles, la chromatographie ionique désigne plus un ensemble de méthodes de dosage des espèces ioniques qu'une séparation seule.

Mais la configuration la plus fréquente demeure la détection des anions couplée à une détection conductimétrique. Néanmoins, nous verrons que d'autres moyens de séparation et de détection sont possibles, en sachant que pour un appareil donné, on ne peut trouver plusieurs configurations simultanées.

1.3. Techniques chromatographiques [12]

1.3.1. Chromatographie en phase gazeuse

La chromatographie en phase gazeuse est rapidement devenue l'une des meilleures méthodes analytiques dans le domaine scientifique, autant en recherche que dans le domaine industriel (industrie pharmaceutique, agriculture, environnement, etc.) Cette technique fut découverte en mille neuf cent cinquante deux (1952) par James et Martin et a fait des progrès vertigineux, particulièrement grâce à la découverte des détecteurs ultrasensibles. Le seuil de détection de la chromatographie en phase gazeuse, de l'ordre des parties par billions, n'a pas encore été égalé. C'est également le seul type de chromatographie qui utilise un gaz comme phase mobile, ce qui nécessite un appareil spécial, appelé communément le chromatographe à gaz.

Dépendant de la phase stationnaire, il est possible d'exploiter les phénomènes d'adsorption ou de partition en chromatographie en phase gazeuse.

1.3.1.1. Principe de la chromatographie en phase gazeuse

Le principe de la séparation chromatographique est illustré sur le schéma suivant. Le mélange de composés est introduit à l'aide d'une seringue de façon à ce qu'il entre dans la colonne sous forme vapeur. La phase mobile est un gaz chimiquement inerte, appelé gaz vecteur. Celui-ci entraîne avec lui le mélange de composés à travers la colonne qui contient une phase stationnaire. Les composés du mélange traversent la colonne à des vitesses différentes. Lorsqu'ils arrivent à la sortie de la colonne, ils sont détectés par un détecteur qui transmet un signal électrique à un enregistreur. Les résultats apparaissent sur le chromatogramme sous forme de pics.

1.3.1.2. Appareillage et matériaux

Quel que soit le chromatographe à gaz, on retrouve toujours les principales composantes suivantes :



Chromatographe à gaz

1.3.2. Chromatographie en phase liquide

1.3.2.1. Chromatographie liquide à haute pression (HPLC)

Mise au point vers mille neuf cent soixante sept (1967) par Huker et Hulsman, la chromatographie liquide à haute pression a rapidement fait une concurrence presque déloyale à la chromatographie en phase gazeuse. En effet, alors que la chromatographie en phase gazeuse ne s'applique qu'aux composés volatils, la chromatographie liquide à haute pression n'est pas limitée par cette contrainte et peut séparer pratiquement tous les mélanges, peu importe la volatilité des composés. Si la chromatographie en phase gazeuse existe encore aujourd'hui, c'est à cause de son seuil de détection extrêmement bas que la chromatographie liquide à haute pression n'arrive pas à rattraper.

1.3.2.2. Appareillage et matériaux

Comme pour la chromatographie en phase gazeuse, la chromatographie liquide à haute pression s'effectue avec un appareil commercial, dont les principales composantes sont vendues en modules séparés, ou incorporées dans la chromatographie, tel qu'illustré dans le schéma suivant :



Gaz vecteur

Chromatographe HPLC

2. PRINCIPE GENERAL DE LA CHROMATOGRAPHIE IONIQUE

La chromatographie ionique est une méthode physique de séparation basée sur les différences d'affinités des substances contenues dans la phase mobile et la phase stationnaire.

L'analyse repose sur le principe suivant : un fluide appelé phase mobile ou éluant contenu dans un réservoir est pompé par une pompe à haute pression. La phase mobile parcourt le système en passant par la colonne de séparation avec un débit constant. Cette colonne de séparation qui contient la phase stationnaire tient un rôle important dans le mécanisme de séparation. L'échantillon est injecté à l'entrée de la colonne par une vanne d'injection pneumatique, puis entraîné par la phase mobile dans la colonne de séparation.

La phase stationnaire va plus ou moins retenir chacun des constituants de façon sélective de telle sorte que les vitesses de progression soient différentes les unes des autres. A la sortie de la colonne, les ions de même nature sont introduits dans une cellule pour être détectés les uns après les autres suivant leur temps de rétention.

2.1. La phase stationnaire

La nature de la phase stationnaire tient un rôle important dans la séparation des espèces ioniques. En effet, la réussite ou l'échec de la séparation est fonction de la colonne utilisée.

Les phases stationnaires se différencient entre elles par leurs structures, leurs compositions chimiques et la nature de leurs groupements fonctionnels. Les colonnes sont remplies de substances d'ions relevant de synthèses spécifiques. Tous ces produits se présentent à l'état de particules sphériques de faible diamètre compris entre cinq et vingt micromètre (5 et 20µm) [8], de faible dispersion granulométrique et de bonne résistance mécanique.

2.2. La phase mobile

L'éluant qui joue le rôle de la phase mobile est une solution aqueuse contenant des électrolytes. Dans ce milieu, les solutés ainsi que les groupements fonctionnels de la phase stationnaire sont ionisés, ce qui conduit à l'apparition d'un mécanisme d'élution par déplacement de l'équilibre ionique.

L'élution est le processus au cours duquel les analystes sont entraînés à travers une phase stationnaire par le mouvement d'une phase mobile. L'analyste est défini comme étant les substances constituant un mélange, séparées par chromatographie.

Deux situations classiques peuvent se présenter suivant la phase stationnaire :

- Si la phase stationnaire comporte des groupements fonctionnels échangeurs de cations, on pourra utiliser une phase mobile rendue acide par l'apport d'un acide minéral ou organique selon l'indication du constructeur de la colonne. La présence d'un électrolyte M⁺ dans l'éluant modifiera l'équilibre entre la phase mobile et la phase stationnaire.
- De manière symétrique, si la colonne contient une phase d'échangeurs d'anions, on choisit une phase éluant de caractère basique. Un électrolyte A⁻ introduit dans l'éluant donnera lieu à une réaction au niveau des sites échangeables.

2.3. Modes de détection

Même si de nombreux détecteurs ont été développés ces dernières années, le plus courant reste le conductimètre car c'est un détecteur universel pour les substances ioniques.

Ce détecteur présente l'avantage de détecter n'importe quelle substance ionique mais par contre ne peut détecter la présence d'eau, de méthanol, d'acides faibles.

Lorsqu'on applique une tension entre deux électrodes dans une solution aqueuse, un courant passe entre les deux électrodes et suit la loi d'Ohm :

$$E = RI$$

La conductance se définit alors comme suit :

$$G = \frac{1}{R}$$

On relie alors conductance et conductivité par la relation :

$\gamma = K_f G$

La conductivité (et donc la conductance) est directement reliée à la concentration de l'espèce présente (dans une certaine mesure) comme le montre la relation :

3. CHROMATOGRAPHIE IONIQUE

La méthode par chromatographie ionique est la méthode d'analyse utilisée pour déterminer les concentrations des ions majeurs et mineurs présents dans les échantillons à étudier.

3.1. La chromatographie anionique [10]

3.1.1. L'appareillage

Cette figure nous montre les différents éléments que l'on retrouve sur le système DIONEX :



Cet ensemble de modules est relié entre eux par des tubes de faible diamètre. Elle assure la circulation et transport de l'échantillon à analyser. Le détecteur et le microordinateur sont reliés avec un câble et une interface appropriée. Cette interface assure le transfert des données qui seront exploitées avec le micro-ordinateur pour l'étude quantitative et qualitative de l'échantillon.

3.1.2. L'éluant

L'éluant est une solution aqueuse qui contient des ions échangeables avec les solutés fixés sur l'échangeur. Il assure le transport des espèces dans l'échantillon. Cet éluant est acide pour le dosage des cations et basique pour le dosage des anions :

On peut éluer avec une solution de composition constante (conditions isocratiques) ou avec un gradient de pH et/ou de force ionique, pour décrocher successivement les différents ions fixés sur l'échangeur.

L'éluant est contenu dans un réservoir en plastique étanche équipé d'un dispositif pour le pressuriser à l'aide d'un gaz inerte comme l'hélium ou par un gaz qui ne se dissout pas dans l'éluant comme l'azote. En effet, l'existence de gaz dissous dans l'éluant perturberait la régularité du chromatographe et le système de détection. L'étanchéité du réservoir doit être préservée également pour éviter sa contamination par la vapeur d'eau de l'atmosphère.

La pressurisation de l'éluant a pour rôle de pousser l'éluant dans le système. Elle est effectuée entre deux à sept psi (2 à 7 psi) soit une pression de 0,1378 à 0,4826 MPa [13]. Lors de l'ouverture du réservoir, une ouverture jouant le rôle de robinet permet de chuter la pression afin de pouvoir l'ouvrir facilement.

3.1.3. La pompe

Le rôle de la pompe est de pousser l'éluant à travers la colonne à une pression élevée et à un débit constant. Elle doit être inerte à la corrosion des solvants utilisés, offrir un bon choix de débits et être conçue pour réduire les pulsations au minimum. La pompe assure le débit constant du solvant d'élution dans tout le système de la chaîne de mesure par la force de pression ou sous d'autre forme. En général, ce débit varie entre zéro virgule cinq et quatre virgule cinq millilitre par minute (0,5 mL/min et 4,5mL/min).

Le système de pompage constitue une partie importante de l'installation. Il est nécessaire de faire circuler la phase mobile à travers la colonne. L'analyseur est équipé d'une pompe à simple piston, qui délivre un débit constant de zéro à cinq millilitre par minute (0 à 5 mL/min). Le déplacement du piston repousse l'éluant à vitesse constante.

Dans notre système où il n'y a qu'une seule pompe, l'éluant à une composition constante, on dit que la pompe fonctionne donc en mode isocratique. Lorsque l'analyse nécessite de faire varier la composition de l'éluant, ce qui correspond à un gradient d'élution, il faut plusieurs pompes.

La présence de bulles d'air dans le circuit perturberait le système et conduirait à de faux résultats. Un piège à bulles est ainsi placé à l'entrée de la pompe afin de piéger les bulles d'air et de gaz dissous dans l'éluant et d'éviter la variation de pulsation ou la perte de charge lorsque le débit est très faible.

Pour améliorer la régulation du débit, un système appelé amortisseur de pulsation est placé en aval de la pompe. Il a pour rôle de préserver la colonne des variations de pression. Son principe consiste à insérer dans le circuit de la phase mobile un tube, de faible section de plusieurs mètres de long, enroulé comme un ressort à boudin. Sous l'effet de l'onde de pression de la phase mobile envoyée par la pompe, le tube se déplie légèrement, ce qui permet d'augmenter son volume interne par conséquent de contrecarrer la variation de pression.

3.1.4. L'injecteur

Comme la pression dans le circuit pompe-colonne est très élevée, on utilise un moyen indirect pour introduire l'échantillon à l'entrée de la colonne. Celui-ci est d'abord introduit à l'aide d'une seringue dans un injecteur à **boucle** externe, en position **LOAD**. On injecte toujours un volume supérieur à celui de la boucle, en prenant soin de ne pas introduire de bulles d'air dans la boucle. En tournant la valve en position **INJECT**, seul le contenu de la boucle est dirigé en tête de colonne. Cette méthode d'injection a l'avantage de donner des résultats très reproductibles, d'une injection à l'autre.

L'injecteur permet d'isoler un volume d'échantillon précis et répétable vingt à cent cinquante microlitre (25μ L à 150 μ L). Il est en général constitué d'une vanne haute pression (manuelle ou non) à six voies.

Pour ce faire, on utilise une vanne à haute pression à plusieurs voies. C'est une pièce mécanique de précision, qui peut être manuelle ou motorisée. Elle est montée sur le parcours de la phase mobile, juste avant la colonne d'analyse.

La vanne d'injection fonctionne en deux temps. Son fonctionnement est montré aux figures 21 et 22.

Dans la position chargement (figure 21), l'échantillon est introduit à l'aide de micro seringue dans un petit volume tubulaire appelé boucle d'injection dont il existe tout un choix de volume. Cette boucle est isolée et elle est remplie entièrement par l'échantillon. L'échantillon passe par 7-6 et entre dans la boucle et le trop plein va vers l'égout en passant par 2-3. Pendant ce temps la phase mobile venant de la pompe va directement vers la colonne de séparation sans passer dans la boucle (connexions 1-4 et 8-5).



Figure 21 : Fonctionnement de la vanne d'injection en position chargement

En position injection (figure 22), les connexions 1-4, 2-3, 5-8 et 6-7 sont coupées. On établit les communications entre 1 et 2, 5 et 6. L'éluant venant de la pompe passe par 1-2 entre dans la boucle, sort par 6-5 et va vers la colonne de séparation en emportant l'échantillon contenu dans la boucle.



Figure 22 : Fonctionnement de la vanne d'injection en position injection

3.1.5. Colonne de séparation

La colonne de séparation est généralement un tube de cinq à trente centimètre (5 à 30 cm) de longueur et de diamètre compris entre un à cinq millimètre (1 à 5 mm) dans laquelle la séparation des ions se déroule. La phase stationnaire est constituée de grains sphériques calibrés de diamètre trois à cinq micromètre (3 à 5 μ m). C'est la résine échangeur d'ions. On distingue deux types de résine : des résines qui échangent les anions (pour le dosage des anions en solution) et des résines qui échangent les cations (pour le dosage des cations en solution).

Cette résine ionisée positivement ou négativement est fixée dans la colonne. Les ions mobiles de charge opposée assurent l'électro neutralité. Les ions retenus au voisinage des charges fixes sont échangeables avec les ions présents dans la phase mobile.

La séparation est basée sur cette propriété d'échange d'ions et ne peut donc s'appliquer qu'à des solutés ionisables.

La nature de l'échangeur d'ions en phase stationnaire est constituée d'un support insoluble dans l'eau, sur lequel sont greffés des groupements fonctionnels ionisables.

Les supports sont organiques comme résine polystyrénique, cellulose, dextrine

Les groupements fonctionnels sont fixés par des liaisons covalentes sur la matrice, ils sont de deux types :

- Les échangeurs de cations qui portent des groupements chargés négativement.
- Les échangeurs d'anions qui portent des groupements chargés positivement. Les échangeurs forts sont ionisés quel que soit la valeur du pH Les échangeurs faibles sont ionisés à une valeur limite de pH (exemple la résine carboxylique pH>3)
- Caractéristiques de l'échangeur d'ion : Le support de l'échangeur d'ion est un polymère plus ou moins réticulé. Les échanges des ions sont autant plus rapides et efficaces que les grains sont petits. La porosité dépend du taux de pontage. Un polymère très réticulé a des pores de petite taille et convient pour des petites molécules. Capacité de rétention est la quantité maximale d'ions que peut fixer l'échangeur d'ions. Elle exprimée en méq/g de poids sec ou en méq/ml de poids humide. Elle dépend de la densité du support en groupements fonctionnels et il faut en tenir compte pour ne pas trop charger une colonne.
- Affinité de l'échangeur d'ion : L'affinité d'un échangeur pour un ion donné dépend de plusieurs facteurs :
 - la charge des groupements fonctionnels.
 - la densité de charge de l'ion considéré.
 - la concentration des ions
 - l'accessibilité des groupements fonctionnels

3.1.6. Suppresseur

Le système de suppression est formé par une membrane à fibre creuse. On l'utilise pour augmenter la sensibilité et abaisser le seuil de détection des espèces chimiques à analyser. Il supprime la conductivité de l'éluant (neutralisation), afin que le pic de conductivité de l'élément à analyser soit le plus net possible.

Dans le cas de l'analyse des cations, l'éluant acide est neutralisé par des ions OH^{-} qui suppriment son signal de conductivité ; Dans le cas de l'analyse des anions, l'éluant basique est neutralisé par des ions H^{+} qui suppriment son signal de conductivité.

3.1.7. Détection

La détecteur est placé à la sortie de la colonne chromatographique et doit être capable de détecter les composés qui sortent de la colonne. Le signal est converti en impulsion électrique qui est transmise à l'enregistreur. Comme en chromatographie en phase gazeuse, les détecteurs utilisés en chromatographie liquide à haute pression doivent posséder certaines qualités, dont les principales sont :

- une grande sensibilité
- une réponse linéaire sur une gamme de concentration élevée
- une capacité à détecter le plus de produits possible.

Pour la chromatographie ionique, la détection est basée sur la propriété du solvant et du soluté. La figure 23 ci-dessous montre le fonctionnement du détecteur conductimètrique (Mesure de conductivité). Ce détecteur doit mettre à une température constante pour rendre stable les données obtenues.



Figure 23: Principe de mesure de conductivité

3.1.8. Enregistreurs

Le traitement des données se fait avec le micro-ordinateur. Les données venant du détecteur sont transformées en chromatogramme avec un logiciel approprié pour qu'on puisse les traiter et faire les analyses quantitative et qualitative d'un échantillon.

3.2. La chromatographie cationique [10]

Comme pour la chromatographie anionique, on retrouve plusieurs méthodes de détection qui sont d'ailleurs sensiblement les mêmes qu'en chromatographie anionique: détection conductimétrique (avec ou sans suppresseur), détection spectrophotométrique et électrochimique.

La différence la plus importante se situe au niveau de l'éluant et la colonne, car dans ce cas, c'est un acide qui doit passer à travers une résine échangeuse de cations. Ceci étant précisé, le schéma synoptique de l'appareillage reste le même.

3.3. Domaine d'application [11]

Le domaine d'application de la chromatographie ionique est très vaste et concerne particulièrement les analyses touchant à l'environnement au sens large: de nombreuses substances organiques telles les acides phénoliques, les carbamates, les aromatiques polynucléaires, les herbicides sont dosables en utilisant un réacteur chimique post-colonne et un détecteur UV visible ou fluorimétrique. Dans le domaine minéral, pratiquement tous les cations alcalins, alcalino-terreux ou métalliques sont dosables, mais la technique n'est pas souvent concurrentielle vis-à-vis des méthodes classiques d'absorption ou d'émission atomique, particulièrement au point de vue rapidité et prix de revient. Pour ce qui est des anions par contre, cette technique est très performante puisqu'elle permet d'obtenir rapidement (± 10 minutes) et simultanément F⁻, CI⁻, NO₂⁻, Br⁻. NO₃⁻, PO₄³⁻ et SO₄²⁻ avec une limite de détection de l'ordre d'1 ppm ou mieux. Elle est donc particulièrement bien adaptée à l'étude des milieux riches en sels minéraux (sols ou eaux) de part sa sensibilité et sa spécificité mais aussi grâce à ses possibilités multi-élémentaires. Il est à noter que HCO₃⁻ et CO₃²⁻ sont également dosables, mais moyennant l'utilisation d'un autre éluant.



CHAPITRE III : LA DESCRIPTION DE LA ZONE D'ETUDE

1. BAIE DE DIEGO-SUAREZ [6]-[D]

La baie de Diego-Suarez est une baie de l'extrême Nord de Madagascar abritant la ville de Diego-Suarez, ou Antsiranana en malgache qui domine le paysage marin local. Au-delà de tout mot, on pourrait l'appeler la baie des baies car elle est en fait composée des poches de petites baies. Considérée comme la deuxième plus belle et plus grande baie du monde après celle de Rio de Janeiro, cette rade extraordinaire offre cent cinquante six kilomètre (156 km) de côtes et de nombreuses baies, lui rend sous la forme placentaire d'une beauté incomparable où se côtoient les villages de pêcheurs traditionnels.



<u>Figure 24</u> : Vue aérienne de la baie de Diego-Suarez

Bordée par des côtes idylliques, la région d'Antsiranana offre également un important massif volcanique, la Montagne d'Ambre, recouverte de forêts primaires abritant une flore luxuriante et une faune endémique surprenante. Diego membre du club des plus belles baies du monde, est environné de quatre baies qui s'ouvrent à l'Ouest sur le canal du Mozambique, à l'Est sur l'océan Indien par un étroit chenal, se succèdent des mosaïques de reliefs tels que des falaises abruptes au Nord dans la plaine de Bobaomby, des bancs de sable fin de la mer d'Emeraude, des bordures étendues de mangrove comme près du pain de sucre de "Nosy lonjo" et des littorales rocheux qui sont des véritables brises vagues coralliennes où viennent mourir les houles de l'Océan Indien.

La baie de Diégo-Suarez enfante les bateaux à la hauteur d'Orangea à travers l'étroit chenal appelé : "la passe" où le courant est fort. Au beau milieu de cette baie, émerge un petit îlot qui rappelle les pics centraux des cratères météoritiques : l'îlot aux aigrettes qui abrite un phare. Le spectacle est différent vu à sept cent mètre (700m) en altitude de Joffre ville.

2. CARACTERISTIQUE DE LA BAIE

2.1. Géographie

Située au Nord de Madagascar, la baie de Diego-Suarez mesure une vingtaine de kilomètres dans le sens Nord-sud, ainsi que dans le sens Est-ouest. Elle est composée de

quatre anses de plus petite taille :

- la baie du Tonnerre ;
- la baie des Cailloux Blancs ;
- le Cul-de-sac Gallois ;
- la baie des Français où se situe la ville promontoire de Diego-Suarez, désormais nommée Antsiranana.

Un îlot rocheux d'origine volcanique, nommé le Pain de Sucre domine la baie la plus au Sud. Considéré comme un lieu sacré, des cérémonies traditionnelles nommées fijoroana y sont toujours pratiquées régulièrement.

L'entrée de la baie est étroite, seulement un kilomètre de largeur entre Nosy Volana, au Nord, et Cap Andranomody, au Sud. Ces passes ont une profondeur d'une cinquantaine de mètres.

Le climat est de type tropical marqué par deux saisons distinctes : la saison de pluie, de Décembre à Mars et la saison sèche, d'Avril à Novembre. Pendant la saison sèche, sous l'influence des alizés (varatraza), un vent à grande vitesse pouvant atteindre jusqu'à vingt deux kilomètre par seconde (22 km/s) et de direction Est au Nord-ouest.

La pluviométrie moyenne est de cent vingt cinq à trois cent quatre vingt dix millimètre (125 mm à 390 mm) d'eau par an et la température moyenne se situe entre vingt trois virgule quatre degré cellessuce $(23,4^{\circ}C)$ au mois de Juillet et vingt six virgule sept degré cellessuce $(26,7^{\circ}C)$ au mois de Décembre. La température maximale peut atteindre à trente deux degré cellessuce $(32^{\circ}C)$ et peut descendre jusqu'à vingt degré cellessuce $(20^{\circ}C)$ en saison sèche.

Située à une altitude de cent cinq mètre (105 m), Diégo-Suarez s'est développée sur un promontoire en pente douce, entre les côtes de vingt à cent mètre (20 à 100m) du niveau de la mer et s'abaisse pour s'éloigner le contrefort du massif d'Ambre. Près de la mer, les pentes sont plus accentuées jusqu'à quarante cin pour cent (45%) entre les côtes de vingt et zéro (20 et 0m). Autrement dit, la Ville de Diégo-Suarez présente une topographie généralement plate sur toute sa partie Sud, symétrique à l'Est et dissymétrique à l'Ouest.

2.2. Géologie

Une base marneuse porte des coulées de roches volcaniques issues de la Montagne d'Ambre, située plus au Sud. La ville d'Antsiranana et l'aéroport d'Andrakaka, notamment, sont situés sur de telles coulées. Plus à l'Ouest, une base gréseuse est surmontée par des calcaires ; plus au Nord, une base de roches volcaniques très altérées est surmontée par des calcaire aquitano-burdigaliens. Ceci explique le caractère très souvent tabulaire des reliefs de la région. Il semble que les différentes anses de la Baie de Diego-Suarez aient été d'anciennes vallées fluviales, envahies par la mer lorsque la zone s'est enfoncée progressivement : il s'agirait donc d'un ensemble de rias.

Diégo-Suarez présente une diversité écologique, une variété de paysages et des ressources naturelles abondantes. La pédologie locale laisse à penser qu'elle repose sur des sols volcaniques ou des sols latéritiques rougeâtres. Le PH est de l'ordre de cinq à six virgule quatre (5 à 6,4). Ces sols ont favorisé toute sorte de cultures adaptées au climat tropical sec.

2.3. Les conditions océanographiques [7]

Au niveau de la passe d'entrée de la baie de Diégo-Suarez, les profondeurs sont comprises entre cinquante et soixante mètre (50 et 70m). La partie Sud est plus profonde que la partie Nord et c'est surtout la voie de passage des navires fréquentant le port. Plus à l'intérieur de la baie, les profondeurs d'accès au port sont généralement comprises entre vingt cinq et trente mètre (25 et 30m). Le chenal actuel de la passe d'entrée permet d'accueillir des navires avec des tirants d'eau de douze mètre (12m).

2.4. Le milieu côtier dans la zone d'étude

La Baie de Diego-Suarez est un patrimoine national très important. Elle est classée deuxième Baie du monde après celle de Rio de Janeiro. Faisant partie des baies exceptionnelles, la nécessité de valorisation, de développement et de la préservation a été jugée importante.

La zone terrestre est principalement herbacée, utilisées comme pâturage par les bovins locaux. A côte de la plage, il y a aussi des arbres fruitiers (bananiers, manguiers etc.). Vers l'Est du port, la zone est moins peuplée et connue comme l'Anse Melville et Lazaret. On observe au bord de la mer des peuplements d'un baobab endémique de la région : le Baobab de Diego, ou Andansonia suarensis. Dans la zone littorale près du Lazaret il y a aussi une petite colonie de mangroves. L'intérieur des terres est occupé par des bananiers et des plantes ornementales.

Les mangroves de la Baie d'Antsiranana se trouvent dans la partie marécageuse de la baie, d'une superficie de six cent hectares (600 ha) approximativement. Une répartition assez nette des espèces apparaît suivant la position par rapport à la mer et suivant le type de sédiments : vase ou graviers et sables. [7]

Les zones de mangrove importantes se trouvent à deux kilomètre (2 km) vers le Sud-ouest, qui domine la partie sud du Cul de Sac Gallois. Par ailleurs, les mangroves existent sur la bordure de la côte au sud de la Baie d'Antsiranana. Sur sédiments vaseux, en mode calme, l'espèce pionnière est presque toujours le Rhizophora mucronata (Honko, palétuvier rouge) dont l'écorce grise « saigne » lorsqu'on l'entaille. Il est facilement reconnaissable à ses racines échasses qui forment, lorsqu'il est en peuplement dense, un entrelace inextricable.

En arrière des Rhizophora mucronata, sur sédiments mieux consolidés, on trouve des peuplements très denses d'Avicennia marina (Afiafy, palétuvier blanc), mêlés à des

Sonneratia alba (Farafaka). Dans la zone externe, là où l'amplitude des marées se fait moins sentir, où le temps d'inondation est réduit et les variations d'humidité importantes, c'est le Lumitzera racemosa (Sahiranko) qu'on rencontre. A la lisière interne de cette zone, on rencontre des Heritiera littoralis qui ne sont pas à proprement parler, des palétuviers mais se trouvent toujours en arrière de ceux-ci, ainsi que des Salvatora angustifolia.

En arrière de la mangrove apparaît une zone de vase sans arbre, souvent complètement nue, montrant parfois des souches ou des troncs de palétuviers morts. On peut assimiler les zones de vase nues qu'atteignent encore les marées de vives eaux à une slikke (tannes), mais il faut remarquer qu'elles subissent de longues périodes de sécheresse entre les grandes marées. De même, les zones plus en relief vingt à cinquante mètre (20 à 50 m) atteintes exceptionnellement par les marées peuvent se comparer à un schorre. Ce schorre est colonisé par les herbacées halophiles et par quelques arbustes. Les herbacées les plus fréquentes sont l'Arthrocnenum indicum (sirasira), dont les touffes rouges se reconnaissent facilement, le Salicorna perrieri et le Salsola littoralis. Il s'agit de plantes possédant des racines rampantes, fixant bien les sédiments.

3. ROLE ET FONCTIONNEMENT DE LA BAIE [6]

Comme Diégo-Suarez est un des pôles économiques majeur de Madagascar qui s'appuie sur les industries portuaires. Elle possède, en effet, le troisième port de la Grande Ile qui dispose de l'emplacement le plus avantageux.

L'économie de la ville repose sur trois secteurs d'activités liées à la Baie :

- La construction navale avec la SECREN. Elle constitue la principale activité économique de la ville avec plus de mille (1 000) salariés. La SECREN reste un important chantier de construction et de réparation dans l'Océan Indien.
- La pêche thonière avec l'entreprise Pêche et Froid de l'Océan Indien (PFOI). Située en zone franche, elle est génératrice de nombreux emplois durant la saison du thon (de mars à juin). De nombreux bateaux usines passent par Diégo-Suarez avant d'exporter leur production vers l'Europe, l'Amérique ou l'Asie.
- Pêche traditionnelle de la Baie d'Antsiranana viennent principalement de neuf (9) villages : Ramena, Pointe d'Andrahompotsy, Ankorikakely, Andasoa, Morafeno, Cap Diego, Ampamata, Ampasikely, et Ambanililabe. La majorité des pêcheurs utilisent des techniques traditionnelles (pirogues et filets).
- L'exploitation des marais salants d'Anamakia. La Compagnie Salinère de Madagascar (CSM) exploite cette filière depuis 1895 et exporte dans toute la région. Le sel récolté est stocké sous forme de haricots appelés "camelles". Outre l'exportation, il est également utilisé par les thoniers.

En bref, le secteur industriel d'Antsiranana utilise exclusivement la baie pour les besoins de ses activités :

- PFOI y débarque sa matière première le thon congelé, soit des navires thoniers, soit de petits cargos affrétés qui collectent dans l'Océan Indien.
- STAR importe ses matières premières (malt, houblon, sucre, etc.) par conteneurs et expédie sa production vers les centres de consommation par cabotage (vrac ou conteneur).
- SECREN importe une partie de ses matières premières (tôles, peintures, etc.) par le port, soit en conteneur soit en fardeaux pour les tôles, pour quelques centaines de tonnes par an.

4. ORIGINES DE POLLUTIONS DE LA BAIE [6]-[7]-[D]

La ville d'Antsiranana dispose d'une décharge communale située à Antanifotsy à environ huit kilomètre (8km) de la ville sur la route d'Anamakia. Cette décharge est fonctionnelle depuis l'an deux mille (2000). Il n'y a pas d'aménagement selon les critères et les règles requis pour le choix des sites d'implantation de ces installations. Les critères environnementaux (type de sols, topographie des lieux) et les exigences en matière de santé publique et de sécurité ne sont pas pris en considération. Tous les déchets sont déposés en vrac sur les lieux de décharge sans aucun traitement : les matières organiques attendent leurs décompositions par les micro-organismes, les matières légères sont

éparpillés par le vent; les matières inertes comme les métaux et les verres restent dans leur état et encombrent le site.

4.1. Pollution industrielle

Les principales sources de pollution dans la ville d'Antsiranana proviennent des rejets industriels, déchets hospitaliers, déchets dangereux...

4.1.1. Rejets industriels

Les grandes entreprises à Antsiranana ont été créées avant la sortie du décret MECIE:

- STAR : les déchets naturels solides de la brasserie sont utilisés par la population pour la fabrication de provende. Cependant, la STAR déverse encore ses eaux usées directement dans le lac d'à côté.
- La Compagnie Salinière de Madagascar : utilise l'eau de la mer de la baie de Diego. Il faut un contrôle de la qualité de la mer à long terme vu le système d'évacuation des eaux usées unitaire (tout à l'égout donc à la mer) existant dans la ville.

Donc presque la majorité des unités industrielles n'observent pas les prescriptions environnementales exigées par le décret MECIE : non traitement des effluents liquides avant rejet en mer ou dans la rivière en aval ou dans la nature, production de fumée ou d'odeur entraînant une nuisance et des troubles pour la population environnante.

4.1.2. Déchets hospitaliers

Ils sont brûlés sur place. En ce qui concerne les eaux usées, l'hôpital ne dispose d'aucun système de traitement, les eaux usées rejoignent directement les canaux d'évacuation de la ville.

4.1.3. Déchets dangereux

Certaines catégories de déchets dangereux comme les piles se rencontrent dans les sites de décharge actuels. Par ailleurs, le même problème se pose pour la plupart des cas des matières résiduelles liquides : huiles de vidange, ...Les déchets industriels sont parfois brûlés, parfois enfouis. Une partie est déposée dans les bacs.

4.2. Evacuation des eaux usées

Il s'agit ici des eaux pluviales et eaux usées domestiques. La majorité des ménages urbains ne disposent pas de fosses septiques ou perdues parce que le sol sableux nécessite un aménagement spécifique et donc un investissement important pour les ménages. Ce sont surtout les constructions illicites qui ne disposent pas de latrines.

Dans la ville d'Antsiranana, les eaux de ruissellement (pluviales) et les eaux usées domestiques sont évacuées à partir du réseau d'assainissement de la commune puis déversée directement dans la Baie. Les services municipaux de la voirie ont indiqué que sept exutoires rejettent les eaux drainées de la ville dans la baie, trois (3) dans l'Anse Melville, deux (2) dans l'Anse de la Dordogne et deux (2) dans l'enceinte portuaire).

CHAPITRE IV : TRAVAUX DE TERRAIN

1. ECHANTILLONNAGE

Les prélèvements des échantillons d'eau dans la zone d'étude se sont déroulés du 17 Mai au 03 juin 2010. 25 échantillons on été prélevés dans cette zone, dont 08 proviennent du puits ; 09 découlent de la source ; 04 proviennent de l'exutoire qui rejettent les eaux drainées de la ville dans la baie ; 02 sont des échantillons prisent parmi des fuites du JIRAMA et STAR ; et le restent sont des stocks d'eaux qui s'isole au bord de la baie.

L'acquisition des données pour évaluer la qualité de l'eau doit être précédée de l'échantillonnage. Cet échantillonnage est important car il conditionne la pertinence de l'analyse.

Les procédures d'échantillonnage débutent par les préparatifs de prélèvement ensuite le prélèvement proprement dit, les conditionnements des échantillons et ainsi que son stockage. Ces étapes sont importantes pour assurer la fiabilité et la représentativité des résultats de chaque analyse.

1.1. Points d'échantillonnage

Les points de prélèvement pour chaque échantillon sont reportés sur la figure 25.

Figure 25 : Image caler par MAPINFO

Comme notre site s'assise sur les rivages de la Baie, on peut trouver plusieurs points mais on différentie de 300 m entre deux points de prélèvement et notre choix dépend de l'utilité du site. Mais les autres sites qui se situent au centre de la ville sont notre point de références.

1.2. Modes de prélèvement et de conservation des échantillons

Les compositions des échantillons d'eau sont susceptibles de se modifier plus ou moins rapidement par suite des réactions physiques, chimiques ou biologiques qui peuvent avoir lieu dans le flacon dans un espace de temps qui sépare le prélèvement et l'analyse. Le conditionnement et le stockage de l'échantillon selon les bonnes pratiques permettent de mieux les conserver jusqu'au moment de l'analyse au laboratoire.

1.2.1. Mode de prélèvement

L'étape d'échantillonnage influence directement la qualité des résultats analytiques obtenus. Des précautions élémentaires doivent êtres prises pour minimiser les risques associés à la contamination et de permettre le maintien de l'intégrité des échantillons. Les échantillons peuvent être contaminés par un manque de soin dans l'application des techniques d'échantillonnage. La sensibilité et les limites de quantification souhaitées peuvent servir à définir le volume et le type d'échantillon à prélever.

En effet, pour chaque point de prélèvement on a choisie une bouteille en polypropylène de 150mL pour collecter les échantillons. Les flacons sont rincés avec l'eau à échantillonner. Ils sont remplies à ras bord afin d'éliminer les bulles d'air, d'empêcher des éventuelles réactions post prélèvement par oxydation par l'air et d'éviter une quelconque contamination.

1.2.2. Mode de conservation

Le stockage des échantillons est la dernière étape de l'échantillonnage. Pour les conserver en bonne condition après prélèvement chaque couverture de récipient est scotchée.

Avant de les analyser au laboratoire de Madagascar-INSTN les échantillons sont maintenus au frais et ils sont préservés totalement contre la lumière, les poussières et les salissures.

Deux méthodes d'analyse sont utilisées pour l'analyse des échantillons prélevés. Il s'agit de la méthode par Spectrométrie d'Absorption Atomique et Chromatographie Ionique.

Les éléments en trace sont mesurés par Spectrométrie d'Absorption Atomique et les éléments mineurs et majeurs sont mesurés par la méthode par chromatographie ionique.

2. PROCÉDURES ANALYTIQUES

2.1. Mesures au laboratoire

Deux méthodes d'analyse sont utilisées pour l'analyse des échantillons prélevés. Il s'agit de la méthode par Spectrométrie d'Absorption Atomique à flamme (FAAS) et chromatographie ionique. Les éléments trace sont mesurés par la méthode par Spectrométrie d'Absorption Atomique à flamme et les éléments mineurs et majeurs sont mesurés par la méthode par chromatographie ionique.

2.1.1. Méthode par Spectrométrie d'Absorption Atomique à flamme

La spectrophotométrie d'absorption atomique est essentiellement une méthode d'analyse quantitative qui convient beaucoup mieux à la détermination des traces qu'à celle des composants majeurs.

2.1.1.1. Appareillage

La chaîne d'analyse par Spectrophotométrie d'Absorption Atomique à flamme est composée de :

- Source de lumière
- Lampe à cathode creuse (HCL)
- Atomiseur avec flamme
- Monochromateur
- Détecteurs
- Une terminale informatique avec les logiciels SPECTR AA version 5.1 PRO.



Figure 26: Spectrophotométrie d'Absorption Atomique à flamme (AA240FS).

2.1.1.2. Préparation de l'échantillon

La préparation de standard, QC et les étalons fait aussi partie de la préparation. En prend un volume V du standard de concentration C=100 mg/L et le diluer par de l'eau déioniser pour avoir une concentration inférieure à 50μ g/L.

Pour connaitre la concentration de la solution finale, on applique la formule :

$$\mathbf{C}_1 \mathbf{V}_1 = \mathbf{C}_2 \mathbf{V}_2$$

Mais, il est très important de ne pas contaminer la solution mère, donc il faut verser quelque millilitre dans un flacon pour toutes les manipulations.

Comme la préparation de l'échantillon a été déjà faite pendant le prélèvement de l'échantillon (échantillonnage), donc on prélève juste 30mL pour chaque échantillon dans un petit flacon étiqueter.

2.1.1.3. Dosage

Le dosage se fait à l'aide du logiciel SPECTR AA version 5.1 PRO après avoir choisit le feuille de travaille et établi les courbes d'étalonnage pour chaque élément

d'intérêt. Le dosage de toutes les espèces chimiques présent dans l'échantillon se présente sous forme d'un tableau sur le feuille de travaille choisie.

2.1.2. Méthode par chromatographie ionique (CI) [21] [15]

La méthode par chromatographie ionique est la méthode d'analyse utilisée pour déterminer les concentrations des ions majeurs et mineurs présents dans les échantillons de la nappe phréatique à étudier.

Les conditions expérimentales pendant l'analyse sont les suivantes :

- Température entre 10° C à 40° C,
- Humidité relative entre 5% et 95%,
- Pression du gaz entre 0,14 à 0,69MPa,
- Dédit 1mL/mn.

2.1.2.1. Appareillage

Le système de chromatographie ionique DIONEX-120 utilisé est représenté par la figure ci-dessous.





Figure 27: Chromatographie ionique (DX-120).

Il comporte:

- Récipients pour la solution d'élution et la génératrice.
- Pré Colonne (CG12A et AG12A pour les mesures de cation et anion respectivement)
- Colonne analytique (Ion PAC AS14A)
- Détecteur de conductivité (DS4).
- Terminale informatique avec les logiciels S100 et AXIL.

L'éluant utilisé dans le système de chromatographie ionique DIONEX-120 est la solution tampon de carbonate et bicarbonate de sodium ayant des concentrations 8 mM et 1mM pour les séparations anionique. L'acide méthane sulfonique de concentration 20 mM est utilisé pour la séparation cationique.

2011

2.1.2.2. Préparation de l'échantillon

La préparation de l'échantillon a été déjà faite pendant le prélèvement de l'échantillon (échantillonnage) c'est-à-dire la filtration de l'échantillon avec un filtre de porosité 0,45µm (figure 30). Cette filtration a pour but d'enlever les matières organiques présentes dans l'échantillon.



Figure 28: Filtration d'un échantillon.

2.1.2.3. Dosage [16] [17]-[E]-[F]

Le logiciel PEACKNET est utilisé pour le dosage cationique et CHROMELEON pour le anionique. Pour chaque analyse, un chromatogramme est obtenu. L'analyse qualitative et quantitative de l'échantillon se fait à partir de ce chromatogramme.

CHAPITRE V : PRÉSENTATION ET EXPLOITATION DES RESULTATS

1. COORDONNEE GEOGRAPHIQUE DE CHAQUE SITE DE PRELEVEMENT

Les coordonnées géographiques de chaque lieu de prélèvement et leurs usages sont représentés dans le tableau 1 suivante :

| | | | USAGE | | | | | | |
|-------|--|--|----------------|----------|----------------------|---------|---------|--------|----------------|
| CODE | LIEU de prélèvement | Latitude | Longitude | Altitude | Date et heures | Potable | Lessive | ТҮРЕ | PROFO NDEUR |
| ZCu01 | UNA en bas de la présidence | S 12° 16. 669' | E 49° 18. 320' | | 31/05/10 10h46 | + | + | source | / |
| ZCu02 | UNA Jacques Vao | S 12° 17. 047' | E 49° 18. 682' | 49 m | 31/05/10 11h46 | + | + | puits | 150 cm |
| ZCu03 | UNA en bas du nouveau bâtiment | S 12° 17. 156 | E 49° 18. 795' | 26 m | 31/05/201 0 16h39 | / | + | puits | 100 cm |
| ZCu04 | UNA en bas du cite SEIMAD | S 12° 17. 399' | E 49° 18. 526' | 27 m | 31/05/10 17h03 | + | + | puits | 50 cm |
| ZCu05 | UNA en bas OUEST du laboratoire | S 12° 16. 613' | E 49° 18. 613' | 42 m | 02/06/10 12h59 | / | + | source | / |
| ZCu06 | UNA en bas OUEST du FOYER | S 12° 16. 818' | E 49° 18. 215' | 22 m | 02/06/10 13h26 | / | + | puits | 50 cm |
| ZCu07 | UNA en bas NORD du laboratoire | S 12 [°] 16. 568 [°] | E 49° 18. 585' | 29 m | 04/06/10 10h15 | / | + | source | / |
| ZCu08 | UNA en bas EST du laboratoire | S 12° 16. 546 | E 49° 18. 271' | 44 m | 04/06/10 10h35 | / | / | / | / |
| ZNo07 | En bas du NOTE BLEUE | S 12° 18. 453' | E 49° 18. 123' | 9 m | 03/06/10 16h45 | + | + | source | / |
| ZNo08 | Terrain NOSY LONJO | S 12° 18. 246' | E 49° 18. 013' | 10 m | 03/06/10 17h04 | / | / | / | / |
| ZNo09 | Virage MAHAMOD | S 12° 18. 092' | E 49° 17. 935' | 41 m | 03/06/10 17h18 | + | + | source | / |
| ZNo10 | NOSY LONJO (fijorona) | S 12° 17. 922 | E 49° 18. 026' | 33 m | 03/06/201 0 17h31 | / | + | source | / |
| ZSt00 | STAR en bas SUD de la brasserie | S 12° 19.049' | E 49° 17.052' | 46 m | 03/06/201 0 11h07 | / | / | / | / |
| ZSt01 | TANAMB 3 en bas SUD du magasin CMDM | S 12° 17.238' | E 49° 17.238' | 33 m | 03/06/10 11h15 | + | + | puits | 300 cm |
| ZSt02 | MAHAVO KATRA | S 12° 19.135' | E 49° 17.027' | 49 m | 03/06/10 11h26 | + | + | source | / |
| ZSt03 | STAR en bas OUEST de la brasserie | S 12 [°] 19.038 [°] | E 49° 16.967' | 39 m | 03/06/10 11h57 | / | / | source | / |

Tableau 1a : Coordonnées géographiques de chaque site de prélèvement

| | LIEU de prélèvement | | USA | AGE | | | | | |
|-------|---|----------------|----------------------------|----------|----------------------|---------|---------|-----------|----------------|
| CODE | | Latitude | Longitude | Altitude | Date et heures | Potable | Lessive | TYPE | PROFO NDEUR |
| ZSt04 | STAR au NORD de la brasserie | S 12° 18.548' | E 49° 16.935' | 66 m | 03/06/10 12h23 | / | + | source | / |
| ZSt05 | MAHA TSARA | S 12° 17.764 | E 49° 16.807' | 22 | 03/06/10 13h18 | + | + | source | / |
| ZSt06 | TANAMB 3 en bas NORD du magasin CMDM | S 12° 17. 113 | E 49° 17. 262' | 22 | 03/06/10 10h51 | / | + | source | / |
| ZSe01 | PIERROT TECHNIQU E en bas du sarebareba | S 12° 17. 239 | E 49° 17. 001' | 15 m | 03/06/10 11h42 | / | + | source | / |
| ZSe02 | SECREN devant l'entré de l'usine | S 12° 16. 557 | E 49° 17. 105' | 6 m | 03/06/10 12h21 | / | + | exutoires | / |
| ZSe03 | SECREN en bas du cercle messe | S 12° 16. 436 | E 49 [°] 17. 192' | 12 m | 03/06/10 12h30 | / | + | exutoires | / |
| ZJi01 | JIRAMA (centrale) | S 12° 16. 290' | E 49° 17. 774' | 10 m | 03/06/10 13h46 | / | / | exutoires | / |
| ZJi02 | JIRAMA ENELC | S 12° 19. 843' | E 49° 17. 770' | 96 m | 04/06/10 13h28 | + | + | / | / |
| ZLa01 | DORDON | S 12° 16. 290' | E 49° 17. 729' | 12 m | 03/06/10 13h07 | / | / | exutoires | / |

Tableau 1b : Coordonnées géographiques de chaque site de prélèvement

D'après le tableau ci-dessus, les échantillons sont en majoritaire prélevés dans des sources, cinq (5) sont prisent dans des puits et les autres sont prélevés sur les exutoires et les dépôts qui se situe sur les rivages de la Baie.

Les sites sont utilisés pratiquement pour les lessivages, parfois potable (ZSt02 et ZJi02 provisionne respectivement la masse du quartier MAHAVOKATRA et JIRAMA PK7). Les sites qui à comme type exutoires n'ont aucune utilités, ils répandent directement dans la baie.

L'altitude le plus élevé se situe au JIRAMA ENELC à quatre vingt seize mètre (96 m) d'altitude, et l'altitude le plus bas se trouve sur le site qui se situe devant l'entré de l'usine SECREN. Mais les autres sont presque sur les rivages sauf les sites qui situe aux alentours de l'usine STAR.

2. METHODE PAR SPECTROMETRIE D'ABSORPTION ATOMIQUE A FLAMME

Les oligo-éléments présents dans la totalité de l'échantillon sont le fer, le plomb, le zinc, le cobalt, le cadmium, le cuivre et le manganèse. La méthode peut mesurer plusieurs éléments comme chrome, aluminium, l'argent, mercure, arsénique, antimoine, étain et le vanadium mais il dépend aussi du choix du combustible/comburant. Les éléments que nous avons distingués sont obtenus par la méthode Spectrométrie d'Absorption Atomique à flamme (NO₂/acétylène). Les résultats pour cette méthode sont probablement véridiques

parce que c'est l'élément fer qui domine la totalité, son existence est du peut être par altération du sol du point de vu de sa couleur rougeâtre. Comme les échantillons sont prélevés sur les sites au voisinage des décharges de la ville, les autres éléments proviennent éventuellement par les déchets ménagers.

Les concentrations des oligo-éléments sont présentées dans le tableau 16 de l'annexe VI et la statistique descriptive des oligo-éléments est éditée dans tableau 2 suivante.

| | Mn | Fe | Co | Zn | Cu | Cd | Pb |
|------------|-----------------------|--------|--------|--------|-----------------------|-----------------------|--------|
| | (mg/L) | (mg/L) | (mg/L) | (mg/L) | (mg/L) | (mg/L) | (mg/L) |
| Mini | 0 | 0 | 0 | 0,018 | 0,009 | 0,01 | 0,032 |
| Maxi | 0,13 | 0,49 | 0,053 | 0,07 | 0,018 | 0,034 | 0,078 |
| Somme | 0,13 | 2,773 | 0,605 | 0,947 | 0,348 | 0,584 | 1,338 |
| Moyenne | 0,13 | 0,11 | 0,024 | 0,037 | 0,013 | 0,023 | 0,053 |
| Variance | 6.48 10 ⁻⁶ | 0,025 | 0,0002 | 0,0001 | 6.33 10 ⁻⁶ | 5.36 10 ⁻⁵ | 0,0002 |
| Ecart-type | 0,0025 | 0,159 | 0,016 | 0,013 | 0,0025 | 0,0073 | 0,0152 |

Tableau 2 : Statistique descriptive des oligo-éléments.





La concentration du fer et du plomb sont présents en concentration beaucoup plus opulent (figure 29), la concentration du Manganèse, Cobalt, Zinc, Cuivre, Cadmium sont présents mais en concentration beaucoup plus faible.

Également les deux éléments fer et plomb sont les plus répondus, nous allons représentés dans un graphe (figure 30) ci-dessous leurs concentrations en fonctions du lieu de prélèvement.



Figure 30 : Représentation des éléments Fe et Pb.

La concentration maximale en fer est de zéro virgule quarante milligrammes par litre (0,49 mg/L) est observée sur le site de l'Université (ZCu08) et la concentration minimale se situe sur les zones du STAR comme représente la figure 30. Mais la concentration du fer ne dépassent pas la valeur limite maximale acceptable pour l'eau potable (0,5mg/L).

Pour le Plomb, la concentration maximale zéro virgule zéro soixante huit milligrammes par litre (0,078 mg/L) est observée sur le site SECREN en bas du cercle messe codé ZSe03 et la concentration minimale est de zéro virgule zéro trente deux milligrammes par litre (0,032 mg/L) qui se situe dans les zones de L'Université. Seul dans la zone de l'Université les valeurs des concentrations obtenues sont inferieurs à la valeur limite maximale acceptable pour l'eau potable, mais pour les autres sites la valeur limite maximale acceptable pour l'eau potable est dépassée.

Pour la totalité des échantillons la teneur en plomb sont proportionnels à quatre pour cent (4%) pour chaque site. La zone du SECREN résulte vingt neuf pour cent (29%), sur les périphériques de l'Université et du STAR sont respectivement vingt et un pour cent 21 % et pour les restes la teneur en plomb est de seize à treize pour cent (figure 31). Quatre vingt six pour cent (86%) du teneur en fer découle dans le secteur de l'université, sur les sites du pain du sucre la teneur en fer est de treize pour cent (13 %) dans la totalité des échantillons, leurs concentrations sont dans l'intervalle de zéro virgule zéro vingt neuf à zéro virgule deux cent trente neuf milligrammes par litre (0,029 mg/L à 0,234 mg/L) et 1 % pour le reste (figure31).



Figure 31 : Teneur en fer et plomb (mg/L).

Malgré cela pour les autres oligo-éléments leurs concentrations varient de 0,009 à 0,13 mg/L. Dans la zone du SECREN et dans la zone du STAR les éléments cadmium, cobalt et le cuivre sont dangereuses. La concentration de l'élément cadmium pour chaque site dépasse la valeur limite maximale acceptable pour l'eau potable qui est 0,005 mg/L duquel ces deux zones en résultent les soixante sept pour cent (67 %) du teneur en cadmium dans la totalité des échantillons, pour les deux autres éléments la valeur de la concentration ne dépasse pas la valeur limite maximale acceptable pour l'eau potable. Dans les zones de MAHAMODO l'élément zinc est très abondant, la teneur en zinc en mg/L pour cette zone est de quarante pour cent (40%). La concentration de l'élément zinc pour chaque site ne dépasse pas la valeur limite maximale acceptable pour l'eau potable.



Figure 32 : Représentation des éléments Mn, Co, Zn, Ag, Cu et Cd.

Chaque secteur ont des éléments distinctifs, comme dans le secteur universitaire codé zcu l'élément fer est dominant et les éléments plomb, zinc, cuivre, cadmium apparaissent mais à faible quantités (figure 33). Donc on peut dire que leurs existences sont dus à l'altération du sol parce que dans cette secteur on ne trouve pas trop de dépôt de déchet solide, ni rejet industrielle.





Le zinc et le fer s'imposent (figure 34) sur le secteur MAHAMODO codifié par zno suivie par le plomb, cadmium et le cuivre. L'apparition de ces éléments dans cette secteur provient peut-être par les rejets l'industrielles et par l'altération du sol parce que les sites de prélèvements sont dans le rayon de l'industrie MAHAMODO et d'un lieu de décharge du quartier Morafeno.



Figure 34 : Représentation des oligo-éléments sur le secteur du MAHAMODO

Dans le secteur STAR (ZSt) et SECREN (ZSe) les éléments plomb, cobalt, zinc et le cadmium sont éminents (figure 35). Ces éléments sont probablement abondants parce que le lieu de décharge de la ville de Diégo-Suarez et toutes les activités industrielles sont campés dans ces deux secteurs, donc on peut exprimer que l'existence de ces éléments résulte des déchets ménagers et rejet industrielle.





Comme on n'a déjà énoncé dans le chapitre III, paragraphe 4 dans le secteur DORDONG deux exutoires rejettent les eaux drainées du secteur, les oligo-éléments présents sont le plomb, zinc, cobalt, cadmium et le cuivre (figure 36). Ces éléments sont éventuellement abondants dans ce secteur car les déchets hospitaliers et les eaux usées des grands hôtels rejoignent directement les canaux d'évacuation.

Et Le plomb, cobalt, zinc, cadmium, cuivre et le manganèse sont les éléments réels dans l'eau du JIRAMA qui sont figurées par la courbe rouge de la figure 36 ci-dessous.



<u>Figure 36 :</u> Représentation des oligo-éléments sur les deux secteurs DORDONG et l'eau du JIRAMA

Donc, d'après toutes les courbes ci-dessus nous pouvons dire que les eaux qui se trouvent sur les rivages de la baie sont à l'état critique en métaux lourds. Parce chaque coin du bain a un site menaçant, appuyant à une forte concentration en fer, plomb, zinc et cadmium, et des valeurs requis qui dépassent la valeur limite maximale acceptable pour l'eau potable. Comme zcu08 (secteur universitaire) indiscutables en élément fer ; les éléments plomb et zinc sont remarquables dans les sites : zno10 qui se situe dans le secteur du pain du sucre, zse03 (secteur SECREN) et dans le secteur DORDONG (zji01); zst05 (secteur STAR), le plomb, le zinc et le cadmium sont le plus répandus.

3. METHODE PAR CHROMATOGRAPHIE IONIQUE

Les résultats des analyses chimiques des échantillons prélevées dans le rivage de la Baie sont présentés dans les tableaux 17 et 18 dans l'annexe VI.

Les statistiques descriptives de ces paramètres ont été réalisées à l'aide de logiciel MAPINFO.

| | Na+ | K+ | Mn+ | Ca+ | Fl- | Cl- | NO3- | PO4 | SO4 | Br- |
|------------|---------|-------|---------|---------|---------|---------|---------|----------------------|---------|------------------------|
| Mini | 5,86 | 0 | 0 | 1,36 | 0,046 | 4,07 | 0,01 | 0 | 1,1464 | 0 |
| Maxi | 390,28 | 12,19 | 48,18 | 76,41 | 0,909 | 519,92 | 235,014 | 0,0001 | 85,2558 | 0,0001 |
| Somme | 2306,2 | 39,27 | 299,73 | 492,1 | 10,2342 | 1610,35 | 1154,21 | 0,0004 | 499,317 | 0,0001 |
| Moyenne | 92,248 | 1,57 | 11,989 | 19,684 | 0,409 | 64,414 | 46,0083 | 1,6 10 ⁻⁵ | 19,9727 | 4 10 ⁻⁶ |
| Variance | 5375,9 | 6,286 | 136,849 | 448,583 | 0,056 | 9761,79 | 4510,97 | 1,344 10-9 | 508,184 | 3,84 10 ⁻¹⁰ |
| Ecart-type | 73,3205 | 2,507 | 11,698 | 21,1798 | 0,238 | 98,8018 | 67,168 | 3,666 10-6 | 22,5429 | 1,95 10-5 |

Tableau 3 : Statistique descriptive des éléments majeurs et mineur



Figure 37 : Représentation des éléments majeurs et mineurs sur les rivages de la Baie.

La figure 37 représente que le sodium, chlorure, nitrate, sulfate et le calcium sont les éléments majeurs dans l'ensemble des échantillons de la nappe phréatique de la baie.

3.1. Anions

Les anions majeurs dans l'ensemble des échantillons sont les Chlorures, les nitrates et les sulfate. Les fluorures, les phosphates et les bromures sont présents mais en faible concentration. Ils sont considérés comme des anions mineurs.





La concentration maximale, cinq cent dix neuf virgule quatre vingt douze milligrammes par litre (519,92 mg/L) en Chlorure est observée sur le site de l'Université (ZCu08) et la concentration minimale se situe sur le site ZJi02 (JIRAMA ENELC). Dans la totalité des échantillons seule la concentration prélevée sur le site ZCu08 dépasse la valeur limite maximale acceptable pour l'eau potable. Une forte concentration, deux cent trente cinq virgules zéro quatorze milligrammes par litre (235,014 mg/L) en nitrate est aperçue sur l'échantillon ZNo09. La valeur minimale est trouvée à MAHAVOKATRA zéro virgule zéro cent huit milligrammes par litre (0,0108 mg/L). Pour les sites zcu08, zno9, zno10, zst05, zst06 et zse01 les concentration de sulfate minimale se situe sur le site ZJi02 (JIRAMA ENELC), pourtant la valeur de la concentration maximale s'aperçu sur le site NOSY LONJO qui est de quatre vingt cinq virgules deux cent cinquante cinq milligrammes par litre (85,255 mg/L) qui n'est pas inquiétante au niveau de la consommation.



Figure 39 : Représentation des anions majeurs.

Pour les anions mineurs, la concentration maximale du fluorure est de zéro virgule neuf cent neuf milligrammes par litre (0,909 mg/L) pour l'échantillon codé ZCU01 et la concentration minimale est de zéro virgule zéro quarante six milligrammes par litre (0,046 mg/L) trouvé sur les sites JIRAMA, dont les concentrations obtenus ne dépassent pas la valeur limite maximale acceptable pour l'eau potable. Tandis que pour les deux anions leurs concentrations sont quasiment nulles presque pour toutes les lieux de prélèvement comme montre la figure 40 ci-dessous.



Figure 40 : Représentation des anions mineurs.

Les Chlorures, les nitrates et les sulfate présentent respectivement quarante neuf, trente neuf et quinze pour cent (49%, 39% et 15%) de l'anion dans la totalité des échantillons en mg/L (figure 35). La somme de la teneur en fluorure, phosphate et le bromure ne présente qu'un pour cent (1%)



Figure 41 : Teneur en mg/L des Anions



3.2. Cations

Figure 42 : Représentation des cations majeurs et mineurs sur les rivages de la Baie.

La teneur en anion est dominée par le Sodium et le calcium. Le potassium et le magnésium ne présentent que onze pour cent 11% de la totalité des concentrations de cation en mg/L.



Figure 43 : Teneur en mg/L des cations.



Figure 44 : Courbe représentatif des cations.

La valeur minimale de la concentration en sodium, cinq virgules quatre vingt six milligrammes par litre (5,86 mg/L) se trouve à JIRAMA ENELC (ZJi02) et la valeur maximale trois cent quatre vingt dix virgules vingt huit milligrammes par litre (390,28mg/L) se trouve à l'Université (ZCu08). Dans la totalité des échantillons seule la concentration prélevée dans ce site dépasse la valeur limite maximale acceptable pour l'eau potable.

La teneur en ion calcium est de soixante treize pour cent (73%). Cette valeur est due à la forte concentration en calcium de l'échantillon codée ZNo07 (NOTE BLEUE), soixante seize virgules quarante et un milligrammes par litre (76,41 mg/L) qui est la valeur maximale et la valeur minimale est de un virgule trente six milligrammes par litre (1,36 mg/L) se trouve à l'Université (ZCu01) l'intervalle des concentrations obtenues ne dépassent pas la valeur limite maximale acceptable pour l'eau potable.

Pour l'ion potassium et magnésium, ils ne présentent que onze pourcent (11%) d'ion de la totalité des échantillons (Figure 35). Avec une valeur moyenne, une virgule cinquante sept et onze virgules neuf cent quatre vint neuf milligrammes par litre (1,57mg/L et 11,989 mg/L), respectivement.

La concentration maximale du magnésium, quarante huit virgules dix huit milligrammes par litre (48,18 mg/L) est observée à l'échantillon codée ZNo07 (NOTE BLEUE), mais pour l'ion potassium douze virgules dix neuf milligrammes par litre (12,19 mg/L), il se trouve à l'Université (ZCu08), les valeurs obtenus ne sont pas dangereuse au niveau de la normalité de l'eau potable.

La concentration du site, ZNo10 et ZSt04, sont approximativement nuls pour l'ion magnésium et on le remarque aussi sur le site ZNo09, ZNo10 et ZSt04 pour l'ion potassium.

Ce deuxième méthode d'analyse, nous montre que les secteurs : université, pain du sucre et DORDONG sont les plus menaçants, pour les éléments dit majeur ; sodium, chlorure, nitrate, sulfate et le calcium ; se présentes en forte concentration, dont la valeur requis dépassent la valeur limite maximale acceptable pour l'eau potable. Pour zcu08 la concentration en sodium et en chlorure sont évidents; le nitrate, le sodium et le chlorure sont remarquables les sites : zno10 qui se situe dans le secteur du pain du sucre et zst05 (secteur STAR) ; le sodium est communs dans le secteur DORDONG site zji01 et zse03 (secteur SECREN).

CONCLUSION GENERALES

L'analyse des eaux sur les rivages de la baie de Diégo-Suarez par les techniques d'analyses Spectrométrie d'Absorption Atomique et Chromatographie Ionique nous montre que les eaux prélevées sont atypiques qui indiquent que les éléments chimiques trouvés sont des origines différentes de l'ensemble des échantillons. Les oligo-éléments, fer, plomb, zinc, cobalt, manganèse, cuivre et cadmium sont présents dans la zone d'étude dont la teneur en fer et du plomb dominent la totalité des échantillons en concentrations mg/L. Quatre vingt six pourcent (86%) du teneur en fer découle dans le secteur de l'université, leurs concentrations sont en moyenne de 0,11 mg/L. En totalité, les concentrations du plomb sont dans l'intervalle de 0,032 mg/L à 0,078 mg/L.

Les éléments majeurs dans l'ensemble des échantillons sont le sodium, le chlorure, le nitrate, le sulfate et le calcium. Leurs concentrations sont respectivement en moyenne, 92,248 mg/L, 64,414 mg/L, 46,0083 mg/L, 19,9727 mg/L, 19,684 mg/L. Le fluorure, le phosphate, le bromure, le potassium et le magnésium sont présents mais en concentration beaucoup plus faible.

Outre, les sites : zcu08 qui se situe dans le secteur de l'université, zno10 qui se situe dans le secteur du pain du sucre, zst05 qui se situe dans le secteur du STAR, zse03 qui se situe dans le secteur SECREN et zji01 qui se situe dans le secteur DORDONG, sont les plus menaçantes, puisque tous les éléments préoccupants (le plomb, le cadmium, le chlorure, nitrate et le sodium) sont remarqués en forte concentrations dont les valeurs acquises pour les cinq lieux de prélèvement dépassent la valeur limite maximale acceptable pour l'eau potable.

En bref, cette analyse n'est qu'une base de recherche. Pour l'accomplir, Il est nécessaire d'effectuer des analyses sur les paramètres physico-chimique et de mener aussi des études beaucoup plus approfondies sur les méthodes d'analyse de l'eau et sur l'origine des ses constituants chimique en utilisant les méthodes de modélisation hydrogéologique. Il est également important de conduire des études sur l'évolution de la qualité de l'eau aussi bien dans l'espace que dans le temps.



2011

ANNEXE I

L'EAU

1. **DEFINITION**

L'eau est un constituant essentiel des être vivants. Elle représente 60 à 95% de la masse des cellules et des tissus. Le rôle prépondérant de l'eau en biologie est dû à ses propriétés physiques et chimiques. Mais naturellement l'eau n'est pas pure. Elle est constituée par d'autres éléments qui peuvent être indispensable ou toxique pour l'organisme. C'est un corps dont l'unité de base est la molécule d'eau. Cette molécule est formée d'un atome d'oxygène relié à deux atomes d'hydrogène (H₂O). Ces deux atomes sont liés par des forces appelées "forces électrostatiques" qui assure la propriété physique de l'eau. Cette liaison est dite 'liaison covalente (O-H). [2]-[B]



Figure 45: Représentations de la molécule d'eau.

2. PROPRIÉTÉS PHYSICO-CHIMIQUE DE L'EAU

2.1. Propriétés chimiques [1]-[A]

L'eau joue un rôle très important dans toutes les réactions chimiques qui impliquent des matières chargées électriquement. Les liaisons hydrogènes sont à l'origine des propriétés chimiques et physiques particulières de l'eau.

L'eau est une substance qui a une forte capacité de dissoudre d'autres éléments. Elle peut aussi dissoudre des gaz présents dans l'air comme le gaz carbonique (CO_2) ou l'oxygène (Oxygène dissous). Par exemple, l'eau contenue dans le corps humain sert de support à la multitude de réactions et d'échanges qui sont nécessaires à la vie.

Outre ses qualités chimiques propres, l'eau est un excellent véhicule, notamment pour les agents agressifs comme les acides ou le gaz carbonique. Le gaz carbonique dans l'eau se transforme en un acide faible qui par la suite dissout entre autres les calcaires. Cependant, une élévation de température ou une aération de l'eau précipite le calcaire sous forme de tartre. De la même façon, l'eau des océans régule la teneur en gaz carbonique de l'atmosphère.

2.2. Propriétés physiques [2]-[B]

2.2.1. Etat solide

L'eau est le seul composé naturel qui existe sous les 3 états (solide, liquide et gazeux) dans les conditions rencontrées à la surface de la terre. L'état liquide étant le plus fréquent. Le changement d'état se fait en rompant des liaisons hydrogène.

Si l'on diminue la température de l'eau liquide, l'agitation thermique des molécules d'eau diminue progressivement et les liaisons d'hydrogène, qui pouvaient aisément se déformer dans le liquide, se raidissent progressivement pour devenir pratiquement rectilignes (droites). Les molécules d'eau forment alors une structure rigide très organisée : l'eau s'est transformée en glace.

Dans la glace, l'agitation thermique des molécules d'eau est réduite au minimum : les molécules ne peuvent plus changer de position, elles ne peuvent que vibrer autour de cette position.



Figure 46: Une représentation de l'assemblage des molécules d'eau dans la glace

2.2.2. Etat liquide

Si l'on refroidit la vapeur d'eau, l'agitation thermique des molécules d'eau diminue.

Lorsque leur énergie d'agitation n'est plus suffisante pour les en empêcher, les molécules commencent à se lier les unes aux autres. Elles se rassemblent en paquets pour finalement former, au sein de la vapeur d'eau, des gouttes d'eau liquide qui tombent sous l'action de leur poids au fond du récipient. La vapeur se transforme ainsi progressivement en eau liquide.

L'eau est le seul liquide apte à développer un aussi grand nombre des liaisons d'hydrogène qui jouent un rôle extrêmement important en lui conférant des propriétés très particulières.



Figure 47: Une représentation de la liaison hydrogène entre deux molécules polaires d'eau.

2.2.3. État gazeux

Au sein de la vapeur d'eau, l'agitation thermique des molécules d'eau est grande. Elles se déplacent en tous sens, séparément les unes des autres et de façon apparemment désordonnée, défiant les lois de la pesanteur car l'énergie thermique qui les habite est suffisamment importante pour les empêcher de s'associer et de tomber sous l'action de leur poids.

Comme pour tous les gaz, il est possible de comprimer la vapeur d'eau.

3. RÉSERVE D'EAU

3.1. Eau de mer

Au total le volume de l'eau d'océan est environ 1 360 000 000 km3 c'est-à-dire 97,14% du volume total de l'eau de l'hydrosphère. Cette eau occupe les 70% de la surface du globe terrestre. La majorité de l'eau qui existe dans notre planète est donc salée.

3.2. Eau douce

Les eaux douces sont essentiellement placées dans les inlandsis, glaciers continentaux, glaces polaires, les lacs, les rivières et les eaux souterraines. Voici la capacité des grands réservoirs d'eau douce à la surface de la Terre (données UNESCO).

| GRANDS RESERVOIRS | Km ³ | % |
|---|------------------------------------|----------------------------------|
| Glaciers | 24 000 000 | 59,84 |
| Eaux souterraines | 16 000 000 | 39,89 |
| Eaux continentales de surface : - Lacs et grands réservoirs - Cours d'eau - Atmosphère - Eau biologique | 90 000 2 120 13 000 1 120 | 0,224 0,005 0,032 0,003 |
| Total : | 40 106 240 | 100% |

Tableau 4: Volumes d'eau douce stockés [16]-[E]

Le volume total de l'eau du globe terrestre est environ 1 400 000 000 km3 alors que l'eau douce ne représente que les 2,86 % de l'eau du globe.

Les glaces sont constituées essentiellement des calottes glaciaires polaires auxquelles s'ajoutent les glaciers de montagne et les neiges éternelles. Les eaux souterraines sont stockées dans les fissures et les interstices de roches réservoirs, poreuses et perméables, appelées aquifères. Avec les eaux continentales de surface, elles constituent les stocks utilisables pour la consommation humaine. Les principales techniques de prélèvement de cette eau sont les barrages, les lacs artificiels, les forages et les captages de sources pour les eaux souterraines, et la canalisation pour les eaux de surface. Des réservoirs d'eau artificiels sont utilisés pour régulariser l'alimentation en eau des collectivités humaines. Si les volumes indiqués dans le tableau a paraissent, au premier
abord, importants, il est aussi utile d'envisager les problèmes de qualité de l'eau stockée et de durée de renouvellement des ressources.

4. QUALITE DE L'EAU DANS LA NATURE

L'eau se déplace sur des milliers de kilomètres pendant son cycle (évaporation, transpiration, précipitation, infiltration, écoulement et condensation). L'eau peut porter beaucoup des éléments qui peuvent être solubles ou insolubles. La qualité de l'eau dépend donc du milieu qu'il traverse et des conditions physiques du milieu où elle séjour. La composition de l'eau peut être classée en deux : les matières minérales et les matières organiques.

4.1. Les matières minérales [2]-[B]

L'eau contient beaucoup d'ions dissous dont les principaux sont le magnésium (Mg^+) , le potassium (K^+) , le calcium (Ca^{++}) , le sodium (Na^+) , les carbonates $(CO3^{--})$, les sulfates $(SO4^{--})$, les bicarbonates $(HCO3^{-})$, les chlorures (Cl^-) et les nitrates $(NO3^{-})$. Ils proviennent pour l'essentiel du lessivage des sols par les eaux de pluie.

L'eau contient aussi des éléments nutritifs tels que l'azote (contenu dans l'ammoniac, les nitrites et les nitrates), le phosphore et la silice. Elle renferme également des éléments indésirables qui sont présents à des faibles concentrations.

Mais elle peut aussi contenir des éléments toxiques comme l'arsenic, le cadmium, le plomb, le mercure. Ces éléments proviennent de la nature, des roches mais aussi des activités industrielles et domestiques.

4.2. Les matières organiques [2]-[B]

Les matières organiques peuvent être présentes sous forme dissoute (carbohydrates, acides humiques, pigments et composés d'origine artificielle comme les hydrocarbures, les solvants chlorés, ou les pesticides), ou en suspension (déchets végétaux, plancton...). Elles proviennent pour l'essentiel de la dégradation de matière organique présente dans le milieu ou dans les sols lessivés par les pluies (décomposition des plantes et des animaux), mais aussi des composés issus de l'activité humaine. Leur concentration, infime dans les eaux profondes, peut atteindre quelques dizaines de milligrammes par litre dans les eaux de surface.

5. **POLLUTION DE L'EAU [2]-**[B]

5.1. Types et origines de la pollution

L'eau douce peut être polluée par plusieurs types d'éléments dont leurs origines sont différentes, telles que les activités domestiques, agricoles, urbaine, industrielles, minières et les activités pétrolières. On peut classer cinq grands types de pollution :

- Pollution par les matières organiques ;
- Pollution par les pesticides ;
- Pollution chimique ;
- Pollution thermique ;
- Pollution radioactive.

5.1.1. Pollution par les matières organique

Les activités domestiques urbaines et industrielles génèrent essentiellement des déchets ménagers solides et liquides (cartons, boîtes, solvants, etc.) qui ne sont pas traités avant leur déversement dans l'eau. Dans ce cas, les matières organiques se concentrent dans l'eau et ce dernier devient pollué.

5.1.2. Pollution par les pesticides

Les pesticides sont des composés chimiques dotés de propriétés toxicologiques tels que les insecticides, les raticides, les fongicides et les herbicides. Ils sont utilisés par les agriculteurs pour lutter contre les insectes ou les plantes comme les champignons, les mauvaises herbes jugées nuisibles aux plantations. Ces éléments se déversent dans l'eau et peuvent atteindre jusqu'à la nappe d'eau souterraine.

5.1.3. La pollution chimique

La pollution chimique est en générale provoquée par le rejet dans l'eau des matières minérales comme des acides, cadmium, chrome, mercure, zinc, cuivre et plomb. Ce type de pollution provient généralement des rejets d'usines de tanneries, de papeteries et d'usines métallurgiques.

5.1.4. La pollution thermique [3]-[C]

Ce type de pollution intervient le plus souvent lorsque des usines rejettent des effluents à 60°C, 70°C, voire 80°C. Dans ce cas, la destruction de la faune et de la flore est presque totale à cause de la haute température.

5.1.5. Pollution radioactive [3]-[B]

La pollution radioactive est une pollution d'origine naturelle ou due à des accidents d'origine nucléaires (centrale nucléaire Tchernobyl, avril 1986). Les éléments radioactifs les plus souvent trouvés dans la composition de l'eau sont l'uranium et le plutonium qui se désintègrent en cascade pour aboutir à un élément stable.

5.2. Conséquences de la pollution

Les conséquences de la pollution de l'eau ne sont pas nécessairement directes et immédiates. Pourtant, il faut les prévenir puisqu'elles peuvent être graves et difficiles à remédier.

Les conséquences de la pollution sont multiples, elle peut avoir des effets sur la santé et sur la nature.

5.2.1. Effet sur Santé

La pollution de l'eau peut avoir des conséquences sur la santé de l'Homme. L'eau véhicule en particulier différent nombre de micro-organismes, de bactéries, de virus et de protistes de tout genre, qui y vivent et s'y développent, ainsi que des éléments chimiques comme exemple les nitrates et le cadmium. Les nitrates (sels de l'acide

nitrique) présents dans l'eau potable peuvent provoquer de maladies mortelles surtout chez les enfants en bas âge. Le cadmium, présent dans les engrais dérivés des boues d'épuration, est susceptible d'être stocké par les plantes cultivées, la consommation ultérieure de ces végétaux contaminés peut provoquer des troubles digestifs sérieux et atteindre au foie ou aux reins.

Les métaux lourds ont des effets toxiques sur le système nerveux central et périphérique. Les enfants exposés de manière prolongée à de faibles doses de plomb peuvent développer le saturnisme (maladie caractérisée par divers troubles : de croissance, du développement du système nerveux central, de développement intellectuel et comportement). Chez les adultes, à fortes doses, celui-ci peut induire des troubles de la reproduction, des insuffisances rénales, et des encéphalopathies. [2]-[B]

La présence des éléments radioactifs dans l'eau peut provoquer des cancers s'il entre dans le corps humain (par la voie digestive ou par inhalation).

Certaines bactéries, notamment le colibacille responsable des colibacilloses et le vibrion cholérique, et certaines amibes, véritables parasites du corps humain, déclenchent de fortes diarrhées. Lorsqu'aucun soin n'est dispensé, les pertes d'eau peuvent conduire à une déshydratation importante de l'organisme et entraîner la mort. La fièvre typhoïde est due elle aussi à une bactérie qui, outre des troubles digestifs, provoque une forte fièvre. [2]-[B]

5.2.2. Effet sur la nature

La majorité des polluants reste toujours dans la nature (eau ; sol ; air) tant qu'il n'y a pas d'assainissement ni de traitement. La nature est donc la première victime de la cause de toute sorte de pollution.

La pollution chimique rend la terre stérile. Elle donne des mauvaises odeurs au l'environnement, la région polluée n'est plus habitable quand la pollution persiste.

L'eutrophisation provoque une diminution de la transparence de l'eau. Donc la photosynthèse n'est ainsi possible que dans la couche superficielle.

Une diminution de la teneur globale de l'eau en oxygène provoque un manque d'oxygène pour les animaux aquatiques.

5.3. Remède à la pollution

La pollution est évitable par plusieurs moyens, premièrement la sensibilisation des gens pour qu'ils sont conscients de ne pas polluer l'eau dans différents usages : consommation, irrigation, navigation, baignade, pêche. Deuxièmement la mise en œuvre d'une réglementation et de moyens préventifs, ces objectifs doivent être respectés par tous, collectivités et particuliers. Et troisièmement la dépollution de l'eau. C'est-à-dire Traitement de l'eau pour le rendre réutilisable.

En outre, avant de prendre des mesures face à la pollution, il faut d'abord analysé l'eau par des experts au laboratoire pour mieux connaître le type de polluant.

6. NORME DE QUALITÉ DE L'EAU DE CONSOMMATION

6.1. Paramètres de la qualité de l'eau [4]

Les méthodes d'analyse disponibles pour évaluer la qualité de l'eau sont nombreuses.

L'annexe illustre les paramètres qu'on peut mesurer par les méthodes d'analyse par Spectrométrie d'Absorption Atomique et par chromatographie ionique.

Les paramètres de qualité de l'eau sont fixés en fonction de leurs usages (boisson, industries, agriculture) auxquels l'eau est destinée et de la nature (eau de surface, eau souterraine).

Les différents paramètres doivent être mesurés pour déterminer la qualité de l'eau. Les paramètres physico-chimiques :

- pH,

- Température,
- Conductivité électrique,
- Potentiel d'oxydoréduction,
- Oxygène dissous,
- Solides totaux dissous,
- Turbidité,
- Matières en suspension,

Les paramètres organoleptiques :

- Goût,
- Couleur,
- Odeur.

Les paramètres chimiques :

- Éléments majeurs :
 - Cations : Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ ,
 - Anions : $SO_4^{2^2}$, $PO_4^{3^2}$, NO3⁻, Cl⁻, HCO3⁻,
- SiO2,
- Oligo-éléments : As, Ba, B, Cr, Cu, Fe, Pb, Mn, Mo, Zn, Sr,
- Dioxyde de carbone, Dureté totale, DBO, DCO.

Les paramètres isotopiques :

- Isotopes radioactifs : 2H, 3H, 14C, 238U et 244Pu

Les paramètres biologiques

- Algues,
- Bactéries,
- Virus.

6.2. Eau potable

La dégradation de l'eau dans la nature est généralement due à la pollution d'origine domestique, agricole, urbaine, industrielle, pétrolière et radioactive. Cette situation la rend inapte à la consommation humaine. Des normes de potabilité de l'eau sont par conséquent établies afin de mettre les consommateurs à l'abri des dangers éventuels.

Les normes de potabilité de l'eau sont différentes d'un pays à une autre. Celles appliquées sur le territoire malgache sont données dans le tableau 3 illustré dans l'annexe. A titre de comparaison, les normes de recommandées par l'OMS sont présentées dans le tableau 4.

7. CYCLE DE L'EAU

En moyenne sur l'année et sur l'ensemble du globe terrestre, 65% des précipitations qui parviennent sur le continent s'évaporent, 24% ruissellent et 11% s'infiltrent. [17]

Entre les quatre grands réservoirs d'eau de l'hydrosphère que sont les mers et les océans, les eaux continentales (superficielles et souterraines), l'atmosphère, et la biosphère, l'échange d'eau est permanent et forme ce que l'on appelle le cycle externe de l'eau. Le soleil et la pesanteur sont le moteur de ce cycle.

Ce cycle se divise en deux parties intimement liées :

- une partie atmosphérique qui concerne la circulation de l'eau dans l'atmosphère, sous forme de vapeur d'eau essentiellement,
- une partie terrestre qui concerne l'écoulement de l'eau sur les continents, qu'il soit superficiel ou souterrain

Des échanges d'eau se produisent également entre l'hydrosphère et le manteau terrestre. Par ailleurs, dans la haute atmosphère, des molécules d'eau sont constamment décomposées par les rayons ultraviolets solaires. L'hydrogène ainsi créé, trop léger pour être retenu par la gravité, s'échappe dans l'univers. Cependant, il semblerait que ces phénomènes restent suffisamment négligeables pour que globalement la quantité totale d'eau dans l'hydrosphère reste constante. L'analyse des sédiments marins a en particulier révélé que le volume des eaux océaniques avait très peu varié depuis un milliard d'années. On peut donc considérer que le cycle de l'eau est stationnaire c'est à dire que toute perte d'eau par l'une ou l'autre de ses parties, atmosphérique ou terrestre, est compensée par un gain d'eau par l'autre partie.



Figure 48: La dynamique du cycle de l'eau [16]

ANNEXE II

BAIE DE DIEGO-SUAREZ

1. HISTORIQUE [6]

Son histoire remonte en l'an 1500 avec la découverte de cette extraordinaire région de Madagascar par le navigateur portugais Diégo-Diaz, lors de son naufrage. Et ne fut reconnue qu'en 1506 par un autre navigateur portugais, Hernan Suarez et la ville fut dès lors baptisée Diégo-Suarez.

Diego Suarez, quatrième ville de Madagascar, compte une centaine de milliers d'habitants, découverte par des navigateurs portugais, Diego Diaz en 1500 et Herman Suarez 6 ans plus tard, Diego-Suarez et sa rade connurent une histoire à rebondissements. À la fin du XVIIe siècle, le pirate français Mison, aidé par le père dominicain Caraccioli, fonde aux environs de la baie des Français une éphémère communauté qu'il baptise République de Libertalia. Cette petite société, ouverte à tous les hommes sans distinction, était assez prospère. Un jour, alors que les pirates étaient en mer, des indigènes Malgaches vinrent détruire l'établissement et massacrer sa population. Il ne reste plus aucune trace de cette belle entreprise utopique, elle prit fin en 1730. Dans son livre passionnant, Les pirates de Madagascar, l'historien Hubert Deschamps raconte l'histoire de ces deux intellectuels, pirates humanitaires, qui abolirent l'esclavage cent-cinquante ans avant les États européens.

Diego-Suarez entra dans l'histoire de la Deuxième Guerre mondiale en 1942, lors de l'opération Ironclad menée par les Anglais contre les Français. Son imposant cimetière en témoigne. Mais le développement de la ville fut surtout lié à l'implantation d'une base navale de 1885 à 1973. On peut d'ailleurs constater que rien n'avait échappé aux militaires Français: le plan d'urbanisme élaboré au début du siècle avait réservé les meilleurs sites de la ville aux casernes. Actuellement, l'ancien quartier militaire fait l'effet d'une ville parallèle un peu désertée. Pendant la colonie, il y avait 2000 légionnaires à Diego. La base navale a disparu et est devenue l'un des plus grands chantiers de réparation navale de l'océan Indien avec ses bateaux de pêche et son bassin de radoub qui permet la réparation de navires de gros tonnage (la France envoi toujours régulièrement ses bateaux de guerre pour entretien). Le port est toujours au centre de l'activité économique et Diego-Suarez demeure aujourd'hui une des villes malgaches qui abrite le plus d'expatriés venus de l'hexagone. Ville cosmopolite ou cohabitent harmonieusement divers groupes ethniques et religieux, Antsiranana ou Diego, et un modèle de tolérance. En février, le mois le plus chaud de l'année, il faut s'attendre à une température élevée avoisinant les 32°, 34° à l'ombre et même plus, parfois.

Antsiranana, est, un modèle pour son ouverture, sa tolérance. Ici tout le monde d'ou qu'il soit se sent chez lui. Contrairement à ce que l'on peut imaginer, Diego n'est pas une ville Antakarana. Les 18 tribus y vivent dans l'harmonie, tout en maintenant leurs traditions, leurs coutumes. Cette concentration de population a fait de Diego, un creuset de cultures.

2. COORDONNEES GEOGRAPHIQUES

Diego-Suarez (Madagascar) se situe :

| Longitude | : | 49° 17' 27,09" Est ; |
|-----------|---|----------------------|
| Latitude | : | 12° 16' 51,24" Sud ; |
| Altitude | : | 1051, 86 m ; |
| Elévation | : | 51,81. |

3. DONNEES METEOROLOGIQUES [15]

Les enregistrements à l'aéroport d'Arrachart entre 1961 et 1990 montrent que les conditions de température sont les suivantes:

- Moyenne annuelle : 25.9°C
- Moyenne durant l'été (décembre à février) : 26.7°C
- Moyenne durant l'hiver (juin à août) : 24.4°C
- Les maxima et minima mensuels sont respectivement de 31.2°C et 18.1°C

• L'humidité moyenne relative est de 73% avec très peu de variations entre les saisons.

Les précipitations moyennes annuelles sont de 1 197 mm avec des variations importantes entre les moyennes mensuelles : environ 340 mm pour le seul mois de janvier, alors que septembre est quasi sec. La région d'Antsiranana est soumise à deux régimes de vents :

• Un régime d'alizés établi de mars à décembre avec des vents du secteur Est à Sud-est. Ces alizés comptent pour 71 % des vents soufflant sur la zone.

• Un régime de mousson de janvier à février avec des vents d'Ouest dont la fréquence d'apparition devient à peu près similaire à celle des vents d'Est. Les vents les plus forts (hors régimes cycloniques), appelés localement « varatraza » apparaissent entre juillet et octobre avec des vents moyens de 7,9 m/s. Le vent moyen annuel est de 5,9 m/s.

| Mois | janvier | Février | Mars | Avril | Mai | Juin | juillet | Août | septembre | octobre | novembre | Décembre |
|------|---------|---------|-------|-------|-------|-------|---------|-------|-----------|---------|----------|----------|
| | | | | | | | | | | | | |
| Ta | 22,39 | 22,47 | 22,41 | 21,83 | 20,54 | 19,21 | 18,26 | 18,13 | 18,52 | 19,54 | 20,67 | 21,88 |
| | | | | | | | | | | | | |

T_a min en [°C] : Donnée moyennes sur 15 ans.

Tableau 5 : Températures ambiantes minimum:

T_a max en [°C] : Donnée moyennes sur 15 ans.

| Mois | janvier | Février | Mars | Avril | Mai | Juin | juillet | Août | septembre | octobre | novembre | Décembre |
|------|---------|---------|-------|-------|-------|-------|---------|-------|-----------|---------|----------|----------|
| Ta | 30,55 | 31,19 | 30,53 | 29,87 | 28,43 | 26,68 | 25,82 | 25,72 | 26,47 | 2763 | 28,91 | 30,23 |
| | | | | | | | | | | | | |

Tableau 6: Températures ambiantes maximum



Figure 49: Plan de Diégo-Suarez

ANNEXE III

GRANDEURS CARACTERISTIQUES DES DEUX METHODES

1. Méthode d'analyse par Spectrométrie d'Absorption Atomique à Flamme (FAAS).

Les caractéristiques d'analyse sont la limite de détection et la sensibilité. En spectrométrie d'absorption atomique, la sensibilité ou concentration caractéristique est la concentration exprimée en mg/L qui conduit à une absorption de 1% c'est-à-dire une absorbance égale à 0,0044.

Sensibilité
$$\left(\frac{mg}{L}\right) = \frac{Concentration \, \acute{e}talon \, \left(\frac{mg}{L}\right) * 0,0044}{absorbance \, mesurée}$$

La limite de détection correspond à la plus petite concentration mesurable pour un élément dont la valeur de ces paramètres pour chaque élément est présentée dans le tableau 7.

| Elément | Limite de détection (µg/L) |
|---------|-------------------------------|
| Al | 30 |
| As | 100 |
| Ca | 1 |
| Cd | 0.05 |
| Cr | 3 |
| Cu | 2 |
| Fe | 0.1 |
| Hg | 500 |
| Mg | 0.1 |
| Mn | 2 |
| Mo | 30 |
| Na | 2 |
| Ni | 5 |
| Pb | 10 |
| Sn | 20 |
| V | 20 |
| Zn | 2 |

<u>Tableau 7 :</u> Limite de détection par la méthode de Spectrométrie d'Absorption Atomique à Flamme

| Combustible | Comburant | Température (K) |
|-------------|-----------------------|-----------------|
| Goz poturol | Air | 2115 |
| Gaz haturei | Oxygène | 3015 |
| Butana | Air | 2175 |
| Butane | Oxygène | 3175 |
| Propaga | Air | 2200 |
| Propane | Oxygène | 3125 |
| | Air | 2300 |
| Hydrogène | Oxygène | 2935 |
| | N_2O | 2925 |
| | Air | 2500 |
| | Oxygène | 3400 |
| Acétylène | Oxygène-Hélium | 2750 |
| | N_2O | 3175 |
| | Oxygène-Azote (50/50) | 3090 |

La température de la flamme dépend du mélange combustible / comburant.

<u>Tableau 8</u>: Température de flamme pour différents mélanges combustible / comburant. [23]

2. Méthode d'analyse Chromatographie ionique (CI)

2.1. Reperes histotiques [10]

- En phase liquide.

1903 Tswett : Invention et développement de la chromatographie

1941 Martin Synge : Chromatographie de séparation (prix nobel de chimie pour leurs travaux)

1948 Stern et More : Séparation d'acides aminés par chromatographie d'échange ionique.

1952 Martin et James : Chromatographie en phase gazeuse.

1953 Wheaton et Baumann : Observation du principe d'exclusion.

1959 Porath et Flodin : Chromatographie par permutation sur gel

1962 More : Permutation sur gel (gel de polystyrène liquide)

1965 More : Les premiers chromatographes à phase liquide haute pression sont brevetés.

- La chromatographie ionique.

1971 Première utilisation pour la chromatographie ionique

1972 Première utilisation de la chromatographie ionique chez Dow Chemical

1972 Premier prototype de chromatographie ionique utilisant une cellule de conductivité

1975 Le premier rapport de recherche en chromatographie ionique et publié « par Small, Stevens et Baumann dans » Analytical Chemistry.

1975 Dionex Corporation est crée sous la licence Dow.

1975 Premier chromatographe ionique commercialisé.

1977 Premier symposium EPA sur l'analyse par chromatographie ionique pollution de l'environnement.

1977 Small, Stevens et Baumann reçoivent le prix de la Conférence de Pittsburgh pour l'avance la plus significative en chimie analytique appliquée.

2.2. Précautions et limites

Cette méthode d'analyse est caractérisée par la limite de détection, la limite de quantification et la justesse.

La validation d'une méthode d'analyse entraîne la détermination de plusieurs paramètres : la limite de détection (LD), la limite de quantification (LQ), la fidélité (répétabilité, reproductibilité), la justesse, et finalement le taux de récupération.

2.2.1. Limite de détection

La limite de détection d'une méthode est la plus basse concentration pour un composé analysé dans une matrice réelle qui, lorsqu'il subit toutes les étapes d'une méthode complète, incluant les extractions chimiques et le prétraitement, produit un signal détectable, avec une fiabilité définie statistiquement différent de celui produit par un blanc dans les mêmes conditions.

2.2.1.1. Méthode de calcul de limite détection d'une méthode (LD)

La limite de détection d'une méthode est la plus basse concentration fiable pour un composé analysé, la détermination de cette limite s'effectue selon les étapes suivantes :

- Estimation de la limite de détection,
- Établissement de la limite de détection,
- Évaluation du ratio de conformité

La méthode de calcul de la limite de détection d'une méthode est généralement déterminée à partir :

LD = 3 * s

La détermination de l'écart type des réplicas peut se faire par deux méthodes : sur une courte période à l'aide d'échantillons et sur une longue période à l'aide de duplicata.

| Sur une courte période à l'aide | Sur une longue période à l'aide de |
|---|---------------------------------------|
| d'échantillons | duplicate |
| $S_{(n)} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n} (\bar{x} - x_i)^2}{n - 1}}$ | $S = \sqrt{\frac{\sum d^2}{2K_{pd}}}$ |

<u>Tableau 9</u>: Écart type des réplicas

où

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^{n} x_i}{n}$$

2.2.1.2. Méthode de calcul du ratio de conformité (R_c)

La validité d'une démarche pour l'établissement d'une limite de détection est déterminée à partir du calcul de ratio de conformité (R). Si cette valeur ne se situe pas entre 4 et 10 il faut recommencer la procédure de calcul de la limite de détection avec un échantillon qui a une concentration plus haute ou plus basse, selon le besoin.

$$R_c = \frac{\bar{x}}{LD_{calculée}} = \frac{\bar{x}}{3s}$$

2.2.1.3. Limite de quantification

La limite de quantification d'une méthode est la concentration minimale qui peut être quantifiée à l'aide d'une méthode d'analyse avec une fiabilité définie.

C'est la concentration équivalente à 10 fois l'écart type obtenu lors de l'établissement de la limite de détection d'une méthode.

$$LQ = 10 * s$$

2.2.1.4. Fidélité

La fidélité à un niveau donné correspond à l'étroitesse de l'accord entre les résultats obtenus en appliquant le procédé expérimental à plusieurs reprises (n = 10 réplicas) dans des conditions déterminées. Selon les conditions d'exécution de l'essai, cette caractéristique s'exprime sous forme de réalisabilité, de répétabilité ou de reproductibilité pour une méthode. Ces trois termes sont déterminés à partir des équations dans le tableau suivant.

| Répétabilité | Reproductibilité |
|-------------------------|-------------------------|
| $t_{(0.975;n-1)} * S_1$ | $t_{(0.975;n-1)} * S_2$ |
| $\overline{\sqrt{n}}$ | \sqrt{n} |

<u>Tableau 10</u> : Méthode de calcul de Répetabilité et Reproductibilité.

2.2.1.5. Justesse

La justesse à un niveau donné correspond à l'étroitesse de l'accord entre la valeur certifiée par un organisme reconnu et le résultat moyen qui serait obtenu en appliquant dix fois le procédé expérimental (n= 10 réplicas). La justesse se mesure, à un niveau donné de concentration, dans la zone quantifiable pratique de la méthode. Elle s'exprime par l'erreur relative.

justesse (%) =
$$\frac{V_0 - V_s}{V_s} * 100$$

Pour la méthode d'analyse par chromatographie ionique les valeurs de ces paramètres caractéristiques sont présentées dans le tableau 11.

| Ions | Limite de détection de la méthode (mg/L) | Limite de quantification (mg/L) | Justesse (%) |
|--|--|---------------------------------------|--------------|
| Sodium (Na ⁺) | 1,93 | 5,79 | 99,30 |
| Potassium (K ⁺) | 1,92 | 5,76 | 98,00 |
| Magnesium (Mn ⁺) | 0,75 | 2,25 | 103,89 |
| Calcium (Ca ⁺) | 1,91 | 5,73 | 103,71 |
| Fluorure (F ⁻) | 0,21 | 0,63 | 98,14 |
| Chlorure (Cl ⁻) | 1,59 | 4,77 | 104,34 |
| Bromure (Br) | 0,24 | 0,72 | 98,63 |
| Nitrate (NO ₃ ⁻) | 1,33 | 3,99 | 102,60 |
| Phosphate (PO ₄) | 0,14 | 0,42 | 98,51 |
| Sulfate (SO ₄) | 0,49 | 1,47 | 99,94 |

<u>Tableau 11:</u> Caractéristique de la méthode par chromatographie ionique

Et les types de résine échangeurs d'ion sont illustrés dans le tableau ci-dessous.

| | Échangeurs de cations | Échangeurs d'anions | | |
|---------|--------------------------------------|---|--|--|
| Forts | SO_3^- résine sulfonique | $N^+ - CH_3$ Ammonium quaternaire CH_3 | | |
| Faibles | CO_2^- resine carboxilique | NH_3^+ Amine primaire | | |
| Faibles | $CH_2 CO_2^-$ carboxymétyl-cellulose | CH_2CH_3 $CH_2CH_2NH^+$ $CH_2CH_2NH^+$ CH_2CH_3 | | |

<u>Tableau 12</u>: Exemple de types de résine échangeur d'ion.

ANNEXE IV

PARAMETRES ANALYSABLES AVEC LES METHODES D'ANALYSE PAR SPECTROMETRIE D'ABSORPTION ATOMIQUE A FLAMME (FAAS) ET PAR CHROMATOGRAPHIE IONIQUE (CI).

| Paramètres | FAAS | Chromatographie ionique |
|---------------------|------|----------------------------|
| Ammonium | | Х |
| Arsenic | X | |
| Barium | X | |
| Bromate | | Х |
| Bromure | | Х |
| Bromure dissout | | Х |
| Calcium | X | Х |
| Chlore | X | |
| Chlorite | | Х |
| Chlorures | | Х |
| Chrome | X | |
| Cobalt | X | |
| Cuivre | X | |
| Cyanate | | Х |
| Fer | X | |
| Fluorures | | Х |
| Lithium | | Х |
| Magnésium | X | Х |
| Manganèse | X | |
| Nickel | X | |
| Nitrates / Nitrites | | Х |
| Phosphates | | Х |
| Plomb | X | |
| Potassium | | Х |
| Sodium | | X |
| Sulfates | | X |
| Vanadium | X | |
| Zinc | X | |

Tableau 13: Paramètres analysables avec les méthodes d'analyse.

ANNEXE V

NORMES DE LA QUALITE DE L'EAU

| PARA | METRES | MINIMA | ADMISIBLE |
|----------------|-------------------------------|--------|----------------------------|
| | Oliver | | |
| | Odeur | | Sans Odeur |
| Organoleptique | Couleur | | Sans Couleur |
| | Saveur désagréable | | Sans Saveur désagréable |
| | Température | | 25°C |
| | pH | 6.5 | 9 |
| Physique | Conductivité | 0,0 | 3000uS à 20°C |
| Thysique | Turbidité | | 5NTU |
| | Ca | | 200mg/L |
| | Magnésium | | 50mg/L |
| | Chlorure | | 250mg/L |
| | Sulfate | | 250mg/L |
| | O2 dissous % de | 75% | 200119.2 |
| | saturation | | |
| | Dureté | | 300mg/L (CaCO3) |
| | Chlore libre (Cl 2) | | 2mg/L |
| | Ammonium (NH4) ⁻ | | 0.5mg/L |
| | Nitrite (NO2) ⁻ | | 0.1mg/L |
| | Azote total (N) | | 2mg/L |
| | Manganèse (Mn ²⁺) | | 0.05mg/L |
| | Fer total (Fe) | | 0.5mg/L |
| | Phosphore (P2O5) | | 5mg/L |
| ~ | $Zinc (Zn^{2+})$ | | 5mg/L |
| Chimique | Argent (Ag+) | | 0,01mg/L |
| | Cuivre (Cu ²⁺) | | 1mg/L |
| | Aluminium (Al ³⁺) | | 0,2mg/L |
| | Nitrates(NO3 ⁻) | | 50mg/L |
| | Fluor (F) | | 1,5mg/L |
| | Arsenic | | 0,05 mg /L |
| | Chrome total | | 0,05 mg/L |
| | Cyanure | | 0,05 mg/L |
| | Plomb | | 0,05mg/L |
| | Nickel | | 0,05mg/L |
| | PcB (polychloro- | | 0 |
| | biphenyl) | | 0 |
| | Zinc | | 5mg/L |
| | Cadmium | | 0,005mg/L |
| | Mercure | | 0,001mg/L |
| | Ba | | 1 mg/1 |
| | coliformes totaux | | 0 /100 ml |
| Biologique | streptocoques fécaux | | 0 /100 ml |
| | coliformes thermo- | | 0 /100 ml |
| | tolérants (E. coli) | | 0 / 100 IIII |
| | Clostridium sulfito- | | 2./20ml |
| | réducteur | | 2720111 |

<u>Tableau 14</u>: Norme de potabilité de l'eau de consommation pour l'Etat malgache Source : Ministère de l'eau.

| | Symbolo/ | Concentration | |
|---------------------|--------------------|-----------------------|---------------------|
| Élámont/substance | formula | normalement | Lignes directrices |
| Element/ substance | Tormule | trouvée dans l'eau de | fixées par l'OMS |
| | | surface | |
| Aluminium | Al | | 0,2mg/L |
| | | < 0,2mg/L (peut aller | |
| Ammonium | NH/ | jusqu'à | Pas de contraintes |
| Ammonium | 1111- | 0,3mg/l dans une eau | |
| | | anaérobique) | |
| Antimonies | Sb | < 4 µg/l | 0.005mg/L |
| Arsenic | As | | 0,01mg/L |
| Amiante | | | Pas de contraintes |
| Baryum | Ba | | 0,3mg/L |
| Béryllium | Be | < 1 µg/l | Pas de contraintes |
| Bore | В | < 1mg/L | 1mg/L |
| Cadmium | Cd | < 1 µg/l | 0,003mg/L |
| Chlore | Cl | | 250mg/ L |
| Chrome | Cr^{+3}, Cr^{+6} | $< 2 \mu g/l$ | 0,05mg/L |
| Couleur | | | Pas de contraintes |
| Cuivre | Cu | | 2mg/L |
| Cyanure | CN | | 0,07mg/L |
| oxygène dissous | O2 | | Pas de contraintes |
| Fluor | F | < 1,5mg/L (up to 10) | 1,5mg/L |
| Dureté | mg/l CaCO3 | | Pas de contraintes |
| Sulfure d'hydrogène | H2S | | Pas de contraintes |
| Fer | Fe | 0,5 - 50mg/L | Pas de contraintes |
| Plomb | Pb | | 0,01mg/L |
| Manganèse | Mn | | 0,5mg/L |
| Mercure | Hg | < 0,5 µg/l | 0,001mg/L |
| Molybdène | Mb | < 0,01mg/L | 0,07mg/L |
| Nickel | Ni | < 0,02mg/L | 0,02mg/L |
| Nitrate et nitrite | NO3, NO2 | | 50mg/L azotes total |
| Turbidité | | | Non mentionnée |
| pН | | | Pas de contraintes |
| Sélénium | Se | <<0,01mg/L | 0,01mg/L |
| Argent | Ag | $5 - 50 \ \mu g/l$ | Pas de contraintes |
| Sodium | Na | < 20mg/L | 200mg/L |
| Sulfatee | SO4 | | 500mg/L |
| Etain inorganique | Sn | | Pas de contraintes |
| TDS | | | Pas de contraintes |
| Uranium | U | | 1,4mg/L |
| Zinc | Zn | | 3mg/L |

<u>Tableau 15</u> : Extrait des normes de la qualité de l'eau destinée à la consommation par l'ONU

ANNEXE VI

PRÉSENTATION DES RESULTATS

Méthode par Spectrométrie d'Absorption Atomique à flamme

| CODE | Latitude | Longitude | CONCENTRATION DES ELEMENTS TRACES | | | | | | | | | |
|-------|--|----------------|-----------------------------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|--|--|
| | | | Mn mg/L | Fe mg/L | Co mg/L | Zn mg/L | Ag mg/L | Cu mg/L | Cd mg/L | Pb mg/L | | |
| Blank | | | -0,011 | 0,021 | -0,001 | 0,008 | -0.018p | 0,005 | 0,008 | 0,022 | | |
| Blank | | | -0,014 | 0,03 | 0,007 | 0,008 | -0,017 | 0,006 | 0,01 | 0,021 | | |
| Blank | | | -0,014 | 0,029 | -0,001 | 0,009 | -0,016 | 0,009 | 0,014 | 0,023 | | |
| Check | | | 0,558 | 0,749 | -0,015 | 0,56 | -0.008p | 0,009 | 0,016 | 0,025 | | |
| ZCu01 | S 12° 16. 669' | E 49° 18. 320' | -0,02 | 0,471 | 0 | 0,023 | -0,023 | 0,009 | 0,011 | 0,032 | | |
| ZCu02 | S 12° 17. 047 | E 49° 18. 682' | -0,021 | 0,107 | -0,007 | 0,02 | -0,019 | 0,01 | 0,01 | 0,034 | | |
| ZCu03 | S 12° 17. 156 | E 49° 18. 795' | -0,028 | 0,349 | 0,004 | 0,025 | -0.024p | 0,011 | 0,015 | 0,035 | | |
| ZCu04 | S 12 [°] 17. 399 [°] | E 49° 18. 526' | -0,03 | 0,12 | -0,004 | 0,027 | -0.022p | 0,01 | 0,014 | 0,033 | | |
| ZCu05 | S 12° 16. 613' | E 49° 18. 613' | -0,026 | 0,439 | -0,001 | 0,018 | -0.033p | 0,01 | 0,014 | 0,036 | | |
| ZCu06 | S 12° 16. 818 | E 49° 18. 215' | -0,028 | 0,216 | 0,009 | 0,028 | -0,026 | 0,011 | 0,015 | 0,036 | | |
| ZCu07 | S 12° 16. 568 | E 49° 18. 585' | -0,03 | 0,19 | 0,01 | 0,023 | -0,031 | 0,012 | 0,017 | 0,039 | | |
| ZCu08 | S 12° 16. 546 | E 49° 18. 271' | -0,03 | 0,49 | 0,012 | 0,03 | -0.030p | 0,014 | 0,016 | 0,044 | | |
| ZNo07 | S 12° 18. 453' | E 49° 18. 123' | -0,041 | 0,029 | 0,017 | 0,033 | -0.031p | 0,013 | 0,023 | 0,042 | | |
| ZNo08 | S 12° 18. 246 | E 49° 18. 013' | 0,013 | 0,234 | 0,023 | 0,032 | -0.035p | 0,013 | 0,021 | 0,047 | | |
| ZNo09 | S 12° 18. 092' | E 49° 17. 935' | -0,038 | 0,05 | 0,022 | 0,07 | -0.026p | 0,015 | 0,031 | 0,047 | | |
| ZNo10 | S 12° 17. 922' | E 49° 18. 026' | -0,045 | 0,047 | 0,03 | 0,038 | -0,036 | 0,018 | 0,026 | 0,052 | | |
| Blank | | | -0,043 | 0,031 | 0,021 | 0,018 | -0,017 | 0,006 | 0,01 | 0,022 | | |
| Check | | | 0,497 | 0,706 | 0,02 | 0,559 | -0,036 | 0,009 | 0,014 | 0,05 | | |
| ZSt00 | S 12 [°] 19.049 [°] | E 49° 17.052' | -0,006 | 0,011 | 0,027 | 0,039 | -0,035 | 0,016 | 0,023 | 0,052 | | |
| ZSt01 | S 12° 17.238' | E 49° 17.238' | 0 | -0,009 | 0,027 | 0,024 | -0.037p | 0,014 | 0,028 | 0,06 | | |
| ZSt02 | S 12° 19.135' | E 49° 17.027' | -0,003 | -0,012 | 0,029 | 0,035 | -0,04 | 0,015 | 0,028 | 0,055 | | |
| ZSt03 | S 12° 19.038' | E 49° 16.967' | -0,001 | -0,015 | 0,018 | 0,046 | -0,04 | 0,015 | 0,023 | 0,059 | | |
| ZSt04 | S 12° 18.548' | E 49° 16.935' | -0,008 | -0,001 | 0,028 | 0,032 | -0.032p | 0,017 | 0,032 | 0,064 | | |

Tableau 16 a : Résultats d'analyse par la méthode FAAS

| CODE | Latitude | Longitude | | CO | ONCENTRAT | TION DES E | LEMENTS T | RACES (mg | /L) | |
|-------|----------------------------|----------------------------|--------|--------|-----------|------------|-----------|-----------|-------|-------|
| | | | Mn | Fe | Со | Zn | Ag | Cu | Cd | Pb |
| Blank | | | -0,043 | 0,031 | 0,021 | 0,018 | -0,017 | 0,006 | 0,01 | 0,022 |
| Check | | | 0,497 | 0,706 | 0,02 | 0,559 | -0,036 | 0,009 | 0,014 | 0,05 |
| ZSt05 | S 12° 17.764' | E 49° 16.807' | -0,003 | -0,016 | 0,049 | 0,048 | -0,034 | 0,017 | 0,034 | 0,063 |
| ZSt06 | S 12° 17. 113 [°] | E 49° 17. 262' | -0,007 | -0,013 | 0,029 | 0,063 | -0,041 | 0,014 | 0,029 | 0,07 |
| ZSe01 | S 12° 17. 239' | E 49° 17. 001' | -0,007 | -0,014 | 0,026 | 0,044 | -0.037p | 0,014 | 0,028 | 0,06 |
| ZSe02 | S 12° 16. 557 | E 49° 17. 105' | -0,008 | 0,005 | 0,049 | 0,046 | -0,042 | 0,015 | 0,022 | 0,071 |
| ZSe03 | S 12° 16. 436 | E 49 [°] 17. 192' | -0,008 | 0,001 | 0,039 | 0,046 | -0,044 | 0,015 | 0,029 | 0,078 |
| ZJi01 | S 12° 16. 290' | E 49 [°] 17. 774' | 0,005 | -0,018 | 0,041 | 0,041 | -0,04 | 0,015 | 0,033 | 0,078 |
| ZJi02 | S 12° 19. 843' | E 49° 17. 770' | -0,006 | 0,012 | 0,053 | 0,066 | -0,044 | 0,017 | 0,03 | 0,077 |
| ZLa01 | S 12° 16. 290' | E 49° 17. 729' | -0,009 | -0,003 | 0,043 | 0,05 | -0.056p | 0,018 | 0,032 | 0,074 |
| Check | | | 0,546 | 0,651 | 0,035 | 0,562 | -0,041 | 0,017 | 0,033 | 0,075 |

Tableau 16 b : Résultats d'analyse par la méthode FAAS

90

Méthode par chromatographie ionique (cation)

| Method File Name: C\Peak net\method\QC AOUT 2007.met Date Time collected E1: 06/07/10 12:20 Date Time collected E2: 06/07/10 14:07 Système Operator: Gervais ZCu01 | | | | | | | | | | | |
|--|--|----------|--|---|-----------------------------|----------|---------|---------|--|--|--|
| Component Name | Rétentio | n Time | Amont (| mg/L) | Peak | Area | Peak | High | | | |
| | E1 | E2 | E1 | E2 | E1 | E2 | E1 | E2 | | | |
| Sodium | 3,77 | 3,75 | 63,23 | 69,03 | 9132367 | 9969748 | 810879 | 865622 | | | |
| Potassium | 5,43 | 5,4 | 0,61 | 0,79 | 39009 | 55087 | 2297 | 3184 | | | |
| Magnésium | 8,52 | 8,53 | 1,62 | 2,09 | 257319 | 367027 | 4893 | 7111 | | | |
| Calcium | 10,4 | 10,38 | 1,36 | 1,72 | 155819 | 222204 | 2169 | 3024 | | | |
| Method File Name: C\Peak net\method\QC AOUT 2007.met Date Time collected E1: 06/07/10 12:38 Date Time collected E2: 06/07/10 14:24 Système Operator: Gervais ZCu02 | | | | | | | | | | | |
| Component Name | Rétentio | n Time | Amont (| mg/L) | Peak | Area | Peak | High | | | |
| E1 E2 E1 E2 E1 E2 E1 E2 E1 E2 | | | | | | | | | | | |
| Sodium | 3,77 | 3,77 | 61,21 | 65,79 | 8840367 | 9501401 | 782143 | 831814 | | | |
| Potassium | 5,43 5,42 0,3 0,33 9862 12574 587 | | | | | | | | | | |
| Magnésium | 8,62 | 8,63 | 4,23 | 4,7 | 863206 | 971805 | 15533 | 18396 | | | |
| Calcium | Calcium 10,52 10,5 4,11 4,21 657631 676809 8250 9000 | | | | | | | | | | |
| | | Da Da | te Time collecte te Time collecte Système Op Zu | d E1: 06/07/ d E2: 06/07/ erator: Gerva Cu03 | 10 12:56 10 14:41 iis | linet | | | | | |
| Component Name | Retention | ns Time | Amont (| mg/L) | Peak | Area | Peak | High | | | |
| | E1 | E2 | E1 | E2 | E1 | E2 | E1 | E2 | | | |
| Sodium | 3,75 | 3,75 | 52,1 | 52,79 | 7523835 | 7623374 | 659840 | 651319 | | | |
| Potassium | 5,4 | 5,4 | 4,75 | 4,81 | 420785 | 425878 | 26614 | 26629 | | | |
| Magnésium | 8,62 | 8,63 | 5,22 | 5,53 | 1094906 | 1166339 | 20388 | 22392 | | | |
| Calcium | 10,5 | 10,5 | 7,54 | 7,73 | 1284006 | 1318355 | 17368 | 18244 | | | |
| | Method File Name: C\Peak net\method\QC AOUT 2007.met Date Time collected E1: 06/07/10 13:13 Date Time collected E2: 06/07/10 14:59 Système Operator: Gervais | | | | | | | | | | |
| Component Name | Component Name Rétention Time Amont (mg/L) Peak Area Peak High | | | | | | | | | | |
| | E1 | E2 | E1 | E2 | E1 | E2 | E1 | E2 | | | |
| Sodium | 3,78 | 3,78 | 94,59 | 99,26 | 13661542 | 14336564 | 1213274 | 1246294 | | | |
| Potassium | 5,42 | 5,42 | 0,35 | 0,36 | 14641 | 15151 | 805 | 813 | | | |
| Magnésium | 8,58 | 8,58 | 2,5 | 2,73 | 480913 | 515177 | 8900 | 10042 | | | |
| Calcium | Magnesium 0,50 2,50 2,75 400715 515177 0500 10042 Calcium 10,5 10,47 2,96 2,87 447150 431086 5869 5946 | | | | | | | | | | |

Tableau 17 a : Résultats d'analyse par la méthode CI (cation)

| Method File Name: C\Peak net\method\QC AOUT 2007.met Date Time collected E1: 14/07/10 11:51 Date Time collected E2: 14/07/10 13:27 Système Operator: Gervais ZCu04D10 | | | | | | | | | | | |
|---|---|-------------------------|---|---|--|----------|--------|--------|--|--|--|
| Component Name | Rétentio | on Time | Amont (| mg/L) | Peal | k Area | Peak | High | | | |
| | E1 | E2 | E1 | E2 | E1 | E2 | E1 | E2 | | | |
| Sodium | 3,83 | 3,82 | 9,89 | 9,52 | 1428132 | 1373636 | 126474 | 118093 | | | |
| Potassium | 5,12 | 5,12 | 0,21 | 0,21 | 1504 | 1428 | 279 | 271 | | | |
| Magnésium | 8,67 | 8,17 | 0,56 | 0,53 | 10072 | 2900 | 597 | 381 | | | |
| Calcium | Calcium 9,47 11,35 0,54 0,56 5159 8854 | | | | | | | | | | |
| Method File Name: C\Peak net\method\QC AOUT 2007.met Date Time collected E1: 06/07/10 13:31 Date Time collected E2: 06/07/10 15:16 Système Operator: Gervais ZCu05 | | | | | | | | | | | |
| Component Name | Rétentio | on Time | Amont (| mg/L) | Peal | k Area | Peak | High | | | |
| | E1 | E2 | E1 | E2 | E1 | E2 | E1 | E2 | | | |
| Sodium | 3,77 | 3,77 | 68,57 | 73,62 | 9902784 | 10632882 | 877621 | 930038 | | | |
| Potassium | 5,4 | 5,42 | 0,4 | 0,44 | 18816 | 23254 | 1045 | 1245 | | | |
| Magnésium | 8,55 | 8,55 | 1,95 | 2,1 | 333462 | 367740 | 6290 | 7303 | | | |
| Calcium | 10,48 | 10,47 | 2,64 | 2,64 | 389658 | 389408 | 5195 | 5593 | | | |
| | | Method File Da Da | Name: C\Peak ate Time collect ate Time collect Système O ZC | net\method\Q ed E1: 14/07/ ed E2: 14/07/ perator: Gerv u05D10 | C AOUT 2007 /10 12:06 /10 13:42 ais | met | | | | | |
| Component Name | Rétentio | on Time | Amont (| mg/L) | Peal | k Area | Peak | High | | | |
| | E1 | E2 | E1 | E2 | E1 | E2 | E1 | E2 | | | |
| Sodium | 3,83 | 3,82 | 7,37 | 7,23 | 1062841 | 1043065 | 91951 | 89503 | | | |
| Potassium | 6,47 | 5,35 | 0,26 | 0,21 | 6203 | 1879 | 388 | 369 | | | |
| Magnésium | 8,17 | 9,27 | 0,54 | 0,53 | 5772 | 4018 | 318 | 153 | | | |
| Calcium | 9,98 | 11,95 | 0,52 | 0,52 | 2625 | 1696 | 384 | 286 | | | |
| | Method File Name: C\Peak net\method\QC AOUT 2007.met Date Time collected E1: 06/07/10 11:43 Date Time collected E2: 06/07/10 13:53 Système Operator: Gervais | | | | | | | | | | |
| Component Name | Rétentio | on Time | Amont (| mg/L) | Peal | k Area | Peak | High | | | |
| | E1 | E2 | E1 | E2 | E1 | E2 | E1 | E2 | | | |
| Sodium | 3,8 | 3,8 | 62,98 | 61,34 | 9096479 | 8558393 | 781492 | 746343 | | | |
| Potassium | 5,53 | 5,52 | 0,27 | 0,45 | 7226 | 23793 | 416 | 1301 | | | |
| Magnésium | 8,72 | 8,75 | 2,57 | 3,01 | 478326 | 581184 | 8595 | 10543 | | | |
| Calcium | Calcium 10,62 10,6 1,97 2,27 267594 321109 3633 4241 | | | | | | | | | | |

Tableau 17 b : Résultats d'analyse par la méthode CI (cation)

| Method File Name: C\Peak net\method\QC AOUT 2007.met Date Time collected E1: 07/07/10 12:03 Date Time collected E2: 07/07/10 14:10 Système Operator: Gervais ZCu07 | | | | | | | | | | | |
|--|---|-------------------------|--|--|---|----------|---------|---------|--|--|--|
| Component Name | Rétentio | n Time | Amont (| mg/L) | Peal | k Area | Peak | High | | | |
| | E1 | E2 | E1 | E2 | E1 | E2 | E1 | E2 | | | |
| Sodium | 3,82 | 3,82 | 83,49 | 80,89 | 12057772 | 11682787 | 1046113 | 993856 | | | |
| Potassium | 5,52 | 5,52 | 0,49 | 0,48 | 27799 | 26899 | 1611 | 1616 | | | |
| Magnésium | 8,7 | 8,73 | 2,44 | 2,49 | 446523 | 458183 | 8090 | 8404 | | | |
| Calcium | 10,67 | 10,67 | 2,81 | 2,87 | 438318 | 431394 | 5831 | 5697 | | | |
| Method File Name: C\Peak net\method\QC AOUT 2007.met Date Time collected E1: 14/07/10 12:21 Date Time collected E2: 14/07/10 13:56 Système Operator: Gervais ZCu07D10 | | | | | | | | | | | |
| Component Name | Rétentio | n Time | Amont (| mg/L) | Peal | k Area | Peak | High | | | |
| | E1 E2 E1 E2 E1 E2 E1 E2 E1 E2 | | | | | | | | | | |
| Sodium | 3,83 | 3,82 | 8,3 | 8,6 | 1198070 | 1240929 | 104642 | 106469 | | | |
| Potassium | 4,85 | 6,05 | 0,21 | 0,24 | 1702 | 4770 | 229 | 329 | | | |
| Magnésium | 7,88 | 8,8 | 0,53 | 0,52 | 4332 | 2125 | 416 | 292 | | | |
| Calcium | 10,62 | 10,67 | 0,53 | 0,53 | 3580 | 4583 | 313 | 380 | | | |
| | Method File Name: C\Peak net\method\QC AOUT 2007.met Date Time collected E1: 07/07/10 12:22 Date Time collected E2: 07/07/10 14:28 Système Operator: Gervais | | | | | | | | | | |
| Component Name | Rétentio | n Time | Amont (| mg/L) | Peal | k Area | Peak | High | | | |
| | E1 | E2 | E1 | E2 | E1 | E2 | E1 | E2 | | | |
| Sodium | 3,97 | 3,97 | 390,28 | 378,12 | 56370756 | 54614320 | 3913300 | 3782059 | | | |
| Potassium | 5,48 | 5,5 | 12,19 | 11,92 | 1106022 | 1081184 | 66598 | 64033 | | | |
| Magnésium | 8,53 | 8,6 | 25,52 | 24,2 | 5812147 | 5506514 | 130568 | 121341 | | | |
| Calcium | 10,45 | 10,53 | 22,82 | 21,16 | 4074459 | 3770361 | 64815 | 58812 | | | |
| | | Method File Da Da | Name: C\Peak te Time collect te Time collect Système Oj ZC | net/method/Q ed E1: 14/07/ ed E2: 14/07/ perator: Gerva u08D10 | C AOUT 2007. 10 12:35 10 14:10 ais | met | | | | | |
| Component Name | Rétentio | n Time | Amont (| mg/L) | Peal | k Area | Peak | High | | | |
| | E1 | E2 | E1 | E2 | E1 | E2 | E1 | E2 | | | |
| Sodium | 3,82 | 3,85 | 5,94 | 41,83 | 857322 | 6040512 | 76341 | 541444 | | | |
| Potassium | 5,48 | 5,55 | 12,19 | 1,49 | 1106022 | 119588 | 66598 | 7901 | | | |
| Magnésium | 7,8 | 8,72 | 0,54 | 0,57 | 6181 | 12134 | 366 | 685 | | | |
| Magnesium 7,8 8,72 0,54 0,57 6181 12134 366 685 Calcium 11,8 10,43 0,54 0,53 6003 4319 502 270 | | | | | | | | | | | |

Tableau 17 c : Résultats d'analyse par la méthode CI (cation)

| Method File Name: C\Peak net\method\QC AOUT 2007.met Date Time collected E1: Date Time collected E2: Système Operator: Gervais ZNo07 | | | | | | | | | | | |
|---|--|-------------------------|---|--|---|----------|---------|---------|--|--|--|
| Component Name | Rétention | n Time | Amont (| mg/L) | Peal | k Area | Peak | High | | | |
| | E1 | E2 | E1 | E2 | E1 | E2 | E1 | E2 | | | |
| Sodium | 3,82 | 3,82 | 90,44 | 88,32 | 13061958 | 12756274 | 1122018 | 1070292 | | | |
| Potassium | 5,5 | 5,82 | 0,61 | 0,51 | 38228 | 29405 | 2162 | 1747 | | | |
| Magnésium | 8,35 | 8,42 | 48,18 | 44,67 | 11081214 | 10265755 | 265311 | 258721 | | | |
| Calcium | 10,03 | 10,08 | 76,41 | 78,58 | 13859496 | 14255112 | 300465 | 303070 | | | |
| Method File Name: C\Peak net\method\QC AOUT 2007.met Date Time collected E1: 14/07/10 15:26 Date Time collected E2: 14/07/10 16:10 Système Operator: Gervais ZNo07D10 | | | | | | | | | | | |
| Component Name | Rétention | n Time | Amont (| mg/L) | Peal | k Area | Peak | High | | | |
| | E1 E2 E1 E2 E1 E2 E1 E2 E1 E2 | | | | | | | | | | |
| Sodium | 3,82 | 3,82 | 9,36 | 9,47 | 1379691 | 1367393 | 118565 | 117811 | | | |
| Potassium | ssium 5,1 0,22 2241 239 | | | | | | | | | | |
| Magnésium | 9,32 | 9,3 | 2,23 | 3,06 | 399271 | 591583 | 8840 | 10573 | | | |
| Calcium | 11,1 | 11,07 | 2,76 | 2,71 | 410840 | 402973 | 10566 | 11067 | | | |
| | Method File Name: C\Peak net\method\QC AOUT 2007.met Date Time collected E1: 07/07/10 13:18 Date Time collected E2: 07/07/10 15:03 Système Operator: Gervais | | | | | | | | | | |
| Component Name | Rétention | n Time | Amont (| mg/L) | Peal | k Area | Peak | High | | | |
| | E1 | E2 | E1 | E2 | E1 | E2 | E1 | E2 | | | |
| Sodium | 3,82 | 3,83 | 81,16 | 107,8 | 11721456 | 15569556 | 1017082 | 1312466 | | | |
| Potassium | 5,48 | 5,5 | 4,77 | 5,9 | 422383 | 526817 | 26406 | 32203 | | | |
| Magnésium | 8,65 | 8,63 | 17,72 | 20,5 | 4000056 | 4646192 | 75626 | 104976 | | | |
| Calcium | 10,1 | 10,05 | 63,39 | 86,15 | 11481160 | 15637886 | 248475 | 340148 | | | |
| | | Method File Da Da | Name: C\Peak te Time collecto te Time collecto Système Op ZNo | net\method\Q ed E1:15/07/1 ed E2:15/07/1 perator: Gerva 008D10 | C AOUT 2007. 0 13:23 0 15:49 iis | met | | | | | |
| Component Name | Rétention | n Time | Amont (| mg/L) | Peal | k Area | Peak | High | | | |
| | E1 | E2 | E1 | E2 | E1 | E2 | E1 | E2 | | | |
| Sodium | 3,78 | 3,77 | 11,01 | 10,97 | 1589406 | 1583501 | 142145 | 144332 | | | |
| Potassium | 5,42 | 5,35 | 0,73 | 0,76 | 49900 | 52238 | 3665 | 3652 | | | |
| Magnésium | 8,8 | 9,73 | 0,52 | 0,6 | 1871 | 19573 | 302 | 337 | | | |
| Calcium | 6,8 9,73 0,52 0,6 1871 19373 302 337 11,15 11,05 6,84 7,45 1156493 1267528 23561 27561 | | | | | | | | | | |

Tableau 17 d : représentation des résultats par la méthode CI (cation)

| Method File Name: C\Peak net\method\QC AOUT 2007.met Date Time collected E1:08/07/10 11:38 Date Time collected E2:08/07/10 13:28 Système Operator: Gervais ZNo09 | | | | | | | | | | |
|---|---|-------------------------|---|--|---|----------|---------|---------|--|--|
| Component Name | Rétention | n Time | Amont (| mg/L) | Peal | k Area | Peak | High | | |
| | E1 | E2 | E1 | E2 | E1 | E2 | E1 | E2 | | |
| Sodium | 3,85 | 3,85 | 158,95 | 161,38 | 22957031 | 23309043 | 1943200 | 1938852 | | |
| Potassium | 5,48 | 5,47 | 0 | 0 | 18286 | 18607 | 900 | 902 | | |
| Magnésium | 8,6 | 8,62 | 22,72 | 23,21 | 5161696 | 5275163 | 113940 | 116842 | | |
| Calcium | 10,48 | 10,5 | 22,82 | 23,09 | 4073438 | 4122726 | 66474 | 67406 | | |
| Method File Name: C\Peak net\method\QC AOUT 2007.met Date Time collected E1:15/07/10 13:08 Date Time collected E2:15/07/10 15:36 Système Operator: Gervais ZNo09D10 | | | | | | | | | | |
| Component Name | Rétention | n Time | Amont (| mg/L) | Peal | k Area | Peak | High | | |
| | E1 E2 E1 E2 E1 E2 E1 E2 E1 E2 | | | | | | | | | |
| Sodium | dium 3,77 3,77 16,17 16,17 2334484 2334181 214326 213714 | | | | | | | | | |
| Potassium | 5 5,48 0,21 0 1777 18286 350 900 | | | | | | | | | |
| Magnésium | 8,83 | 9,77 | 0,55 | 0,66 | 8737 | 34913 | 596 | 466 | | |
| Calcium | 10,53 | 10,65 | 0,53 | 0,53 | 3393 | 3424 | 426 | 285 | | |
| | | Method File Da Da | Name: C\Peak : te Time collecte te Time collecte Système Oj 7 | net/method/Q ed E1:08/07/1 ed E2:08/07/1 perator: Gerva Zno10 | C AOUT 2007. 0 11:57 0 13:45 nis | met | | | | |
| Component Name | Rétention | n Time | Amont (| mg/L) | Peal | k Area | Peak | High | | |
| _ | E1 | E2 | E1 | E2 | E1 | E2 | E1 | E2 | | |
| Sodium | 3,87 | 3,88 | 200,12 | 193,73 | 28918034 | 27981651 | 2356038 | 2316426 | | |
| Potassium | 5,47 | 5,47 | 0 | 0 | 201927 | 214351 | 11875 | 12637 | | |
| Magnésium | 8,52 | 8,57 | 0 | 0 | 6529552 | 6349831 | 154747 | 149048 | | |
| Calcium | 10,17 | 10,23 | 43,03 | 41,68 | 9882452 | 9570643 | 203089 | 194420 | | |
| | | Method File Da Da | Name: C\Peak te Time collect te Time collect Système O ZN | net\method\Q ed E1:15/07/1 ed E2:15/07/1 perator: Gerva o10D10 | C AOUT 2007. 0 13:41 0 16:13 ais | met | | | | |
| Component Name | Rétention | n Time | Amont (| mg/L) | Peal | k Area | Peak | High | | |
| | E1 | E2 | E1 | E2 | E1 | E2 | E1 | E2 | | |
| Sodium | 3,77 | 3,77 | 21,21 | 21,49 | 3063271 | 3103386 | 279535 | 277354 | | |
| Potassium | 5,4 | 5,38 | 0,17 | 0,45 | 16529 | 23885 | 1408 | 1584 | | |
| Magnésium | 9,77 | 9,65 | 0,64 | 0,8 | 29758 | 67453 | 394 | 1510 | | |
| Calcium | Calcium 11,12 11,18 4,28 4,28 688635 689725 12080 12717 | | | | | | | | | |

Tableau 17 e : Résultats d'analyse par la méthode CI (cation)

| Method File Name: C\Peak net\method\QC AOUT 2007.met Date Time collected E1:08/07/10 12:15 Date Time collected E2:08/07/10 14:03 Système Operator: Gervais ZSt00 | | | | | | | | | | | |
|--|---|-------------------------|--|---|---|----------|---------|---------|--|--|--|
| Component Name | Rétentior | n Time | Amont (| mg/L) | Peal | k Area | Peak | High | | | |
| | E1 | E2 | E1 | E2 | E1 | E2 | E1 | E2 | | | |
| Sodium | 3,78 | 3,78 | 55,28 | 54,04 | 7983547 | 7804625 | 676665 | 656256 | | | |
| Potassium | 5,47 | 5,47 | 0 | 0,58 | 36037 | 36077 | 2160 | 2172 | | | |
| Magnésium | 8,78 | 8,82 | 7,82 | 7,76 | 1697613 | 1685218 | 30853 | 30889 | | | |
| Calcium | Calcium 10,67 10,7 8,09 7,74 1384974 1321313 | | | | | | | | | | |
| Method File Name: C\Peak net\method\QC AOUT 2007.met Date Time collected E1:08/07/10 12:32 Date Time collected E2:08/07/10 14:22 Système Operator: Gervais ZSt01 | | | | | | | | | | | |
| Component Name | Rétentior | n Time | Amont (| mg/L) | Peal | k Area | Peak | High | | | |
| | E1 E2 E1 E2 E1 E2 E1 E2 | | | | | | | | | | |
| Sodium | 3,78 | 3,78 | 53,8 | 51,66 | 7770228 | 7460301 | 659327 | 635486 | | | |
| Potassium | 5,47 | 5,45 | 0,34 | 0,35 | 14056 | 14791 | 835 | 887 | | | |
| Magnésium | 8,77 | 8,82 | 9,34 | 9,15 | 2050748 | 2007976 | 38150 | 37678 | | | |
| Calcium | 10,5 | 10,72 | 10,11 | 9,84 | 1753105 | 1703311 | 23856 | 23742 | | | |
| | Method File Name: C\Peak net\method\QC AOUT 2007.met Date Time collected E1:08/07/10 12:50 Date Time collected E2:08/07/10 14:42 Système Operator: Gervais | | | | | | | | | | |
| Component Name | Rétentior | n Time | Amont (| mg/L) | Peal | k Area | Peak | High | | | |
| | E1 | E2 | E1 | E2 | E1 | E2 | E1 | E2 | | | |
| Sodium | 3,78 | 3,78 | 53,99 | 51,69 | 7797988 | 7465274 | 650097 | 625826 | | | |
| Potassium | 5,48 | 5,47 | 0 | 0,31 | 8605 | 11056 | 486 | 631 | | | |
| Magnésium | 8,8 | 8,87 | 7,7 | 7,48 | 1669682 | 1618624 | 30311 | 29670 | | | |
| Calcium | 10,7 | 10,75 | 7,88 | 7,46 | 1345842 | 1269896 | 17813 | 17244 | | | |
| | | Method File Da Da | Name: C\Peak to te Time collecte te Time collecte Système Oj Z | net\method\Q ed E1:09/07/1 ed E2:09/07/1 perator: Gerva ZSt03 | C AOUT 2007. 0 10:41 0 15:46 ais | met | | | | | |
| Component Name | Rétentior | n Time | Amont (| mg/L) | Peal | k Area | Peak | High | | | |
| | E1 | E2 | E1 | E2 | E1 | E2 | E1 | E2 | | | |
| Sodium | 3,78 | 3,8 | 87,47 | 84,23 | 12632944 | 12165682 | 1176817 | 1107636 | | | |
| Potassium | 5,35 | 5,45 | 1,02 | 0,96 | 76179 | 71241 | 5316 | 4910 | | | |
| Magnésium | 8,75 | 8,47 | 17,01 | 16,96 | 3834866 | 3822224 | 87882 | 86378 | | | |
| G 1 . | Icium 10,55 10,52 19,47 18,61 3462215 3304711 61988 56863 | | | | | | | | | | |

Tableau 17 f : Résultats d'analyse par la méthode CI (cation)

| Method File Name: C\Peak net\method\QC AOUT 2007.met Date Time collected E1:15/07/10 12:54 Date Time collected E2:15/07/10 15:23 Système Operator: Gervais ZSt03D10 | | | | | | | | | | |
|---|--|-------------------------|--|--|---|----------|---------|---------|--|--|
| Component Name | Rétentior | n Time | Amont (| (mg/L) | Pea | k Area | Peak | High | | |
| | E1 | E2 | E1 | E2 | E1 | E2 | E1 | E2 | | |
| Sodium | 3,97 | 3,75 | 9,07 | 9,4 | 1309777 | 1356341 | 118880 | 121132 | | |
| Potassium | 5,53 | | 0,28 | | 8193 | | 731 | | | |
| Magnésium | 9,03 | 9,48 | 0,56 | 0,54 | 10095 | 6479 | 541 | 328 | | |
| Calcium | 9,87 | | 0,52 | | 2033 | | 251 | | | |
| Method File Name: C\Peak net\method\QC AOUT 2007.met Date Time collected E1:09/07/10 11:00 Date Time collected E2:09/07/10 16:03 Système Operator: Gervais ZSt04 | | | | | | | | | | |
| Component Name | Rétentior | n Time | Amont (| (mg/L) | Pea | k Area | Peak | High | | |
| | E1 E2 E1 E2 E1 E2 E1 E2 E1 E2 | | | | | | | | | |
| Sodium | 3,77 | 3,8 | 71,71 | 72,05 | 10356987 | 10406386 | 991419 | 958657 | | |
| Potassium | 5,35 | 5,47 | 0,41 | 0 | 19467 | 19354 | 1311 | 1265 | | |
| Magnésium | 8,87 | 8,75 | 8,48 | 0 | 1851027 | 1935675 | 37789 | 39283 | | |
| Calcium | 10,65 | 10,6 | 12,85 | 9,98 | 2253948 | 2201213 | 37384 | 34823 | | |
| | | Method File Da Da | Name: C\Peak te Time collecte te Time collecte Système Oj ZS | net\method\Q ed E1:14/07/1 ed E2:14/07/1 perator: Gerva t04D10 | C AOUT 2007. 0 12:55 0 14:25 ais | met | | | | |
| Component Name | Rétentior | n Time | Amont (| (mg/L) | Pea | k Area | Peak | High | | |
| | E1 | E2 | E1 | E2 | E1 | E2 | E1 | E2 | | |
| Sodium | 3,82 | 3,82 | 7,78 | 7,9 | 1122171 | 1139372 | 97015 | 98608 | | |
| Potassium | 5,57 | 5,55 | 0,23 | 0,26 | 3486 | 6270 | 361 | 568 | | |
| Magnésium | 8,67 | 8,62 | 0,61 | 0,59 | 21303 | 17061 | 1023 | 627 | | |
| Calcium | 10,52 | 11,23 | 0,52 | 0,52 | 2863 | 1490 | 301 | 205 | | |
| | | Method File Da Da | Name: C\Peak te Time collecte te Time collecte Système Op Z | net\method\Q ed E1:09/07/1 ed E2:12/07/1 perator: Gerva ZSt05 | C AOUT 2007. 0 11:17 0 10:36 ais | met | | | | |
| Component Name | Rétentior | n Time | Amont (| (mg/L) | Pea | k Area | Peak | High | | |
| | E1 | E2 | E1 | E2 | E1 | E2 | E1 | E2 | | |
| Sodium | 3,82 | 3,92 | 144,2 | 140,62 | 20826996 | 20310238 | 1868633 | 1771165 | | |
| Potassium | 5,33 | 5,58 | 2,85 | 2,76 | 244816 | 237184 | 17245 | 15161 | | |
| Magnésium | 8,57 | 8,78 | 35,36 | 37,53 | 8099851 | 8605759 | 218172 | 209393 | | |
| Calcium | Calcium 10,13 10,5 72,99 68,01 13233911 12325184 316758 280631 | | | | | | | | | |

Tableau 17 g : Résultats d'analyse par la méthode CI (cation)

| Method File Name: C\Peak net\method\QC AOUT 2007.met Date Time collected E1:15/07/10 12:22 Date Time collected E2:15/07/10 14:34 Système Operator: Gervais ZSt05D10 | | | | | | | | | | | |
|---|---|-------------------------|--|--|--|----------|---------|---------|--|--|--|
| Component Name | Retention | s Time | Amont (| mg/L) | Peak | . Area | Peak | High | | | |
| | E1 | E2 | E1 | E2 | E1 | E2 | E1 | E2 | | | |
| Sodium | 3,8 | 3,77 | 13,34 | 14,47 | 1926301 | 2089284 | 174152 | 192075 | | | |
| Potassium | 5,45 | 5,35 | 0,47 | 0,59 | 25494 | 36649 | 1721 | 2270 | | | |
| Magnésium | 8,47 | 9,48 | 0,52 | 2,71 | 1586 | 511061 | 356 | 5599 | | | |
| Calcium | 11,12 | 11,07 | 5,4 | 5,98 | 828034 | 999913 | 14920 | 20520 | | | |
| Method File Name: C\Peak net\method\QC AOUT 2007.met Date Time collected E1:09/07/10 11:35 Date Time collected E2:12/07/10 10:54 Système Operator: Gervais ZSt06 | | | | | | | | | | | |
| Component Name | Retention | s Time | Amont (| mg/L) | Peak | . Area | Peak | High | | | |
| | E1 E2 E1 E2 E1 E2 E1 E2 E1 E2 | | | | | | | | | | |
| Sodium | 3,78 | 3,88 | 97,21 | 94,31 | 14040249 | 13621019 | 1337836 | 1222630 | | | |
| Potassium | 5,33 | 5,6 | 0,36 | 0,32 | 10416 | 11566 | 659 | 674 | | | |
| Magnésium | 8,67 | 8,92 | 23,86 | 25,33 | 5426506 | 5768748 | 135290 | 129294 | | | |
| Calcium | 10,33 | 10,73 | 39,97 | 36,88 | 7206252 | 6641890 | 157921 | 138943 | | | |
| | | Method File Da Da | Name: C\Peak ate Time collecte te Time collecte System Op ZS | net\method\Q ed E1:15/07/1 ed E2:15/07/1 perator: Gerva t06D10 | QC AOUT 2007. 10 12:36 10 15:08 ais | met | | | | | |
| Component Name | Retention | s Time | Amont (| mg/L) | Peak | . Area | Peak | High | | | |
| | E1 | E2 | E1 | E2 | E1 | E2 | E1 | E2 | | | |
| Sodium | 3,77 | 3,83 | 9,64 | 10,16 | 1390954 | 1466558 | 125638 | 129995 | | | |
| Potassium | 3,92 | 5,5 | 0,28 | 0,27 | 7728 | 6830 | 591 | 452 | | | |
| Magnésium | 10,2 | 9,07 | 0,52 | 0,54 | 1117 | 6606 | 291 | 282 | | | |
| Calcium | 10,9 | 11,33 | 0,56 | 0,54 | 8945 | 5464 | 533 | 414 | | | |
| | Method File Name: C\Peak net\method\QC AOUT 2007.met Date Time collected E1:09/07/10 11:54 Date Time collected E2:12/07/10 11:36 Système Operator: Gervais | | | | | | | | | | |
| Component Name | Retention | s Time | Amont (| mg/L) | Peak | . Area | Peak | High | | | |
| | E1 | E2 | E1 | E2 | E1 | E2 | E1 | E2 | | | |
| Sodium | 3,77 | 3,88 | 89,45 | 96,88 | 12919775 | 13992096 | 1218041 | 1241801 | | | |
| Potassium | 5,32 | 5,6 | 0,71 | 0,76 | 47786 | 52527 | 3269 | 3238 | | | |
| Magnésium | 8,8 | 9,03 | 14,02 | 16,59 | 3139318 | 3737036 | 69607 | 75188 | | | |
| Calcium | 10,53 | 10,92 | 21,05 | 21,25 | 3751619 | 3788117 | 69109 | 68512 | | | |

Tableau 17 h : Résultats d'analyse par la méthode CI (cation)

| Method File Name: C\Peak net\method\QC AOUT 2007.met Date Time collected E1:15/07/10 12:36 Date Time collected E2:15/07/10 15:08 Système Operator: Gervais ZSe01D10 | | | | | | | | | | | |
|---|---|---------|---------|-------|----------|---------|---------|--------|--|--|--|
| Component Name | Retentior | is Time | Amont (| mg/L) | Peal | . Area | Peak | High | | | |
| | E1 | E2 | E1 | E2 | E1 | E2 | E1 | E2 | | | |
| Sodium | 3,82 | 3,82 | 10,48 | 10,38 | 1512487 | 1570587 | 130584 | 137111 | | | |
| Potassium | 5,17 | 5,55 | 0,21 | 0,36 | 1471 | 15439 | 284 | 1032 | | | |
| Magnésium | 8,67 | 9,8 | 0,56 | 0,55 | 11358 | 8281 | 676 | 410 | | | |
| Calcium 10,53 11,07 0,54 0,52 5906 2424 431 | | | | | | | | | | | |
| Method File Name: C\Peak net\method\QC AOUT 2007.met Date Time collected E1:09/07/10 12:11 Date Time collected E2:12/07/10 11:29 Système Operator: Gervais ZSe02 | | | | | | | | | | | |
| Component Name | Retentior | is Time | Amont (| mg/L) | Peak | . Area | Peak | High | | | |
| | E1 E2 E1 E2 E1 E2 E1 E2 | | | | | | | | | | |
| Sodium | 3,75 | 3,87 | 58,99 | 63,15 | 85201099 | 9119929 | 819830 | 823875 | | | |
| Potassium | ium 5,3 5,58 1,27 1,32 99491 103681 7163 675 | | | | | | | | | | |
| Magnésium | 8,87 | 9,03 | 10,97 | 12,93 | 2430425 | 2886495 | 51064 | 54692 | | | |
| Calcium | 10,68 | 11,07 | 11,67 | 11,76 | 2038010 | 2054970 | 32452 | 32652 | | | |
| | Method File Name: C\Peak net\method\QC AOUT 2007.met Date Time collected E1:12/07/10 12:04 Date Time collected E2:12/07/10 13:19 Système Operator: Gervais | | | | | | | | | | |
| Component Name | Retentior | is Time | Amont (| mg/L) | Peak | x Area | Peak | High | | | |
| | E1 | E2 | E1 | E2 | E1 | E2 | E1 | E2 | | | |
| Sodium | 3,88 | 3,8 | 97,84 | 25,12 | 14131625 | 3626837 | 1269959 | 315942 | | | |
| Potassium | 5,58 | 5,55 | 0,82 | 12,87 | 58053 | 1169233 | 3473 | 77128 | | | |
| Magnésium | 9,07 | 8,88 | 10,41 | 24,9 | 2301060 | 5669704 | 42845 | 127837 | | | |
| Calcium | 11,03 | 11 | 11,17 | 9,02 | 1947573 | 1554667 | 31426 | 23515 | | | |
| | Method File Name: C\Peak net\method\QC AOUT 2007.met Date Time collected E1:14/07/10 15:13 Date Time collected E2:14/07/10 16:05 Système Operator: Gervais | | | | | | | | | | |
| Component Name | Retentior | ıs Time | Amont (| mg/L) | Peak | . Area | Peak | High | | | |
| | E1 | E2 | E1 | E2 | E1 | E2 | E1 | E2 | | | |
| Sodium | 3,82 | 3,82 | 9,88 | 9,98 | 1425562 | 1426170 | 123194 | 122753 | | | |
| Potassium | 4,98 | 4,7 | 0,23 | 0,26 | 3248 | 6301 | 298 | 517 | | | |
| Magnésium | 8,82 | 8,8 | 0,57 | 0,54 | 13296 | 6527 | 639 | 635 | | | |
| Calcium | Calcium 9,35 9,63 0,53 0,52 4951 2865 458 275 | | | | | | | | | | |

Tableau 17 i : Résultats d'analyse par la méthode CI (cation)

| Method File Name: C\Peak net\method\QC AOUT 2007.met Date Time collected E1:12/07/10 12:22 Date Time collected E2:12/07/10 13:38 Système Operator: Gervais ZJi01 | | | | | | | | | | | |
|--|---|---------|----------|-------|---------|----------|--------|--------|--|--|--|
| Component Name | Retention | ns Time | Amont (1 | mg/L) | Peak | x Area | Peak | High | | | |
| | E1 | E2 | E1 | E2 | E1 | E2 | E1 | E2 | | | |
| Sodium | 3,85 | 3,85 | 68,65 | 70,71 | 9914732 | 10211735 | 885983 | 914837 | | | |
| Potassium | 5,58 | 5,57 | 2,31 | 2,38 | 195747 | 201857 | 12728 | 13015 | | | |
| Magnésium | 9,07 | 9,05 | 3,8 | 9,91 | 2158735 | 2185084 | 39559 | 41236 | | | |
| Calcium | alcium 10,97 10,95 14,96 15,12 2638374 2668289 44339 454116 | | | | | | | | | | |
| Method File Name: C\Peak net\method\QC AOUT 2007.met Date Time collected E1:12/07/10 12:41 Date Time collected E2:12/07/10 13:56 Système Operator: Gervais ZJi02 | | | | | | | | | | | |
| Component Name | Component Name Retentions Time Amont (mg/L) Peak Area Peak High | | | | | | | | | | |
| | E1 | E2 | E1 | E2 | E1 | E2 | E1 | E2 | | | |
| Sodium | 3,82 | 3,82 | 5,86 | 6,16 | 845294 | 888373 | 73298 | 76483 | | | |
| Potassium | 5,58 | 5,57 | 1,62 | 1,69 | 131958 | 138197 | 8961 | 9308 | | | |
| Magnésium | 9,08 | 9,08 | 5,62 | 5,8 | 1185861 | 1229739 | 20403 | 21936 | | | |
| Calcium | 11,07 | 11,07 | 6,99 | 7,25 | 1183384 | 1232002 | 17779 | 18935 | | | |
| | Method File Name: C\Peak net\method\QC AOUT 2007.met Date Time collected E1:08/07/10 15:17 Date Time collected E2:08/07/10 15:35 Système Operator: Gervais | | | | | | | | | | |
| Component Name | Retention | ns Time | Amont (1 | mg/L) | Peak | c Area | Peak | High | | | |
| | E1 | E2 | E1 | E2 | E1 | E2 | E1 | E2 | | | |
| Sodium | 3,75 | 3,75 | 5,99 | 5,95 | 863979 | 858492 | 69997 | 69239 | | | |
| Potassium | 5,43 | 5,45 | 1,77 | 1,73 | 145111 | 141588 | 9345 | 9197 | | | |
| Magnésium 8,82 8,82 4,7 5,09 972066 1063676 18200 17937 | | | | | | | | | | | |
| Calcium | 10,7 | 10,72 | 8,62 | 8,38 | 1481045 | 1437942 | 21247 | 21746 | | | |

Tableau 17 j : Résultats d'analyse par la méthode CI (cation)

Méthode par chromatographie ionique (anion)

| | | | Me | ethod File Na Type Nam | ame: Anion N e: Standard ne: ZCu01 | Iedium | | | | | |
|---|------------------|-----------|--------------------|------------------------------|--|-----------------|----------|--------------|-----------|-------|--|
| Peak name | Ret.Time (mn) | | Are (µS*n | a 1in) | Am (mg | iont g/L) | H: (µ | igh (S) | Rel.Area | | |
| | E1 | E2 | E1 E2 | | E1 | E2 | E1 E2 | | E1 E2 | | |
| Fluorure | 3,167 | 3,15 | 0,1959 | 0,184 | 0,9685 | 0,9097 | 1,534 | 1,599 | 3,88 | 3,48 | |
| Chlorure | 4,8 | 4,783 | 3,2841 | 3,4954 | 21,4961 | 22,879 | 21,002 | 22,513 | 65,01 | 66,05 | |
| Nitrate | 8,267 | 8,183 | 0,2483 | 0,2428 | 3,8323 | 3,7487 | 0,893 | 0,958 | 4,91 | 4,59 | |
| Phosphate | 12,883 | 12,817 | 0,0317 | 0,0423 | 0 | 0 | 0,105 | 0,133 | 0,63 | 0,8 | |
| Sulfate | 15,167 | 15,133 | 1,2921 | 1,3276 | 13,1471 | 13,5092 | 3,258 | 3,469 | 25,58 | 25,09 | |
| Method File Name: Anion Medium Type: Standard Name: ZCu02 | | | | | | | | | | | |
| Peak name | Ret.Ti (mn | ime 1) | Are (µS*n | a nin) | Am (mg | Amont (mg/L) | | High (µS) | | ea | |
| | E1 | E2 | E1 | E2 | E1 | E2 | E1 | E2 | E1 | E2 | |
| Fluorure | 3,167 | 3,133 | 0,0768 | 0,065 | 0,38 | 0,3215 | 0,56 | 0,546 | 1,11 | 0,9 | |
| Chlorure | 4,8 | 4,767 | 5,049 | 5,3296 | 33,0484 | 34,8846 | 31,609 | 33,515 | 73,22 | 73,5 | |
| Nitrate | 8,267 | 8,167 | 0,1561 | 0,1612 | 2,4095 | 2,4886 | 0,55 | 0,619 | 2,26 | 2,22 | |
| Phosphate | 0 | 12,783 | 0 | 0,0024 | 0 | 0,0001 | 0 | 0,016 | 0 | 0,03 | |
| Sulfate | 15,15 | 15,117 | 1,6141 | 1,6927 | 16,4238 | 17,224 | 4,127 | 4,357 | 23,41 | 23,34 | |
| | | | Me | ethod File N | ame: Anion M | ledium | | | | | |
| | | | | Type Nam | e: Standard ne: ZCu03 | | | | | | |
| Deak name | Ret.Ti | Are | Area | | ont | High | | Rel.Area | | | |
| I cak name | (mn) | | (µS*n | nin) | (mg/L) | | (µS) | | (%) | | |
| | E1 | E2 | E1 | E2 | E1 | E2 | E1 | E2 | E1 | E2 | |
| Fluorure | 3,15 | 3,15 | 0,0641 | 0,0522 | 0,3168 | 0,2581 | 0,422 | 0,419 | 1,4 | 1,07 | |
| Chlorure | 4,8 | 4,767 | 3,7616 | 4,0477 | 24,6211 | 26,4944 | 23,952 | 25,966 | 82,14 | 83,1 | |
| Nitrate | 8,3 | 8,183 | 0,0083 | 0,0088 | 0,1279 | 0,1363 | 0,039 | 0,053 | 0,18 | 0,18 | |
| Sulfate | 15,15 | 15,133 | 0,7454 | 0,7624 | 7,5842 | 7,7574 | 1,907 | 1,996 | 16,28 | 15,65 | |
| | | | Me | ethod File Na Type | ame: Anion M 2: Standard | ledium | | | | | |
| | D (11) | | | Nan | ne: ZCu04 | | | • 1 | D 1 4 | | |
| Peak name | Ket.Ti | ime | Are | a vin) | Amont (mg/L) | | High | | (04) | | |
| | (mn |) Е2 | <u>(μS*π</u> Ε1 | 1111) E2 | (mg | 5/L) E2 | (μ | IS) E2 | (%) E1 | EO | |
| Eluoruro | 2.15 | 2 15 | 0.1712 | 0.1550 | 0.8471 | 0.7700 | 1 295 | 1 421 | 1.55 | 1.27 | |
| Chlorure | 4 817 | 4 783 | 8 5403 | 8 8032 | 55 9006 | 57 6213 | 1,365 | 51 309 | 77.47 | 77.48 | |
| Nitrate | 82 | 8 117 | 0.5538 | 0.5749 | 8 5496 | 8 875 | 2 094 | 2 217 | 5.02 | 5.06 | |
| Phosphate | 12.9 | 12 783 | 0.0112 | 0.012 | 0,0001 | 0,075 | 0.039 | 0.046 | 0.1 | 0.11 | |
| Sulfate | 15 167 | 15.1 | 1 7472 | 1 8156 | 17 7779 | 18 4745 | 4 4 9 8 | 4 727 | 15.85 | 15.98 | |
| Bullate | 15,107 | 15,1 | | thod File N | ame: Anion M | ledium | 1,170 | 1,727 | 15,05 | 15,70 | |
| | | | | Type | e: Standard ne: ZCu05 | | | | | | |
| Peak name | Ret.Ti | ime | Are | a a | Amont | | High | | Rel.Area | | |
| | F1 | F2 | F1 | F? | F1 | F2 | F1 | F? | F1 | F2 | |
| Fluorure | 3 167 | 3 133 | 0 1442 | 0 1 5 9 3 | 0.713 | 0.7875 | 1 166 | 1 216 | 3 58 | 3 72 | |
| Chlorure | 4 817 | 4 75 | 2 6724 | 2 7908 | 17 4922 | 18 2673 | 17 221 | 17 984 | 66 27 | 65 27 | |
| Nitrate | 8,233 | 81 | 0.4901 | 0 515 | 7.5655 | 7,9506 | 1,735 | 1 847 | 12.15 | 12.05 | |
| Phosphate | 12.9 | 12,767 | 0.0303 | 0.042 | 0 | 0,0001 | 0.096 | 0.122 | 0.75 | 0.98 | |
| Sulfate | 15.233 | 15.117 | 0.6955 | 0.7686 | 7.0765 | 7.821 | 1.814 | 1,946 | 17.25 | 17.98 | |

Tableau 18 a : Résultats d'analyse par la méthode CI (anion)

| | | | | Method Fil | e Name: Anion M Sype: Standard Name: ZCu06 | Medium | | | | | |
|---|--|---|---|--|--|---|--|--|--|---|--|
| Peak name | Ret.Time (mn) | | Aı (uS* | rea min) | Am (mg | Amont (mg/L) | | gh S) | Rel.Area | | |
| | E1 | E2 | E1 | E2 | E1 E2 | | E1 E2 | | E1 E2 | | |
| Fluorure | 2,95 | 2,967 | 0,1359 | 0,1987 | 0,6722 | 0,9827 | 1,026 | 1,614 | 5,59 | 1,4 | |
| Chlorure | 4,4 | 4,383 | 1,7999 | 10,3815 | 11,7812 | 67,952 | 12,095 | 81,07 | 73,99 | 73,37 | |
| Bromure | 6,967 | 0 | 0,0003 | 0 | 0,0001 | 0 | 0 | 0 | 0,01 | 0 | |
| Nitrate | 7,483 | 7,367 | 0,1409 | 1,4496 | 2,1743 | 22,3777 | 0,41 | 5,887 | 5,79 | 10,24 | |
| Phosphate | 10,467 | 10,417 | 0,0121 | 0,6187 | 0 | 0.0001 | 0,031 | 2,05 | 0,5 | 4,37 | |
| Sulfate | 12,167 | 12,217 | 0,3437 | 1,5019 | 3,4968 | 15,2824 | 1,01 | 4,651 | 14,13 | 10,61 | |
| | Method File Name: Anion Medium Type: Standard | | | | | | | | | | |
| Name: ZCu07 | | | | | | | | | | | |
| Peak name | Ret.' (m | Time m) | Αι (μS* | ea min) | Amont (mg/L) | | High (µS) | | Rel.Area | | |
| | E1 | E2 | E1 | E2 | E1 | E2 | E1 | E2 | E1 | E2 | |
| Fluorure | 2,95 | 2,967 | 0,1497 | 0,1878 | 0,7404 | 0,9289 | 1,307 | 1,383 | 2,53 | 2,97 | |
| Chlorure | 4,4 | 4,4 | 4,8395 | 5,1313 | 31,6766 | 33,5866 | 33,296 | 36,394 | 81,83 | 81,21 | |
| Nitrate | 7,433 | 7,417 | 0,2732 | 0,291 | 4,2177 | 4,4921 | 1,007 | 1,076 | 4,62 | 4,61 | |
| Phosphate | 10,383 | 10,4 | 0,0384 | 0,0502 | 0 | 0 | 0,119 | 0,153 | 0,65 | 0,79 | |
| Sulfate | 12,15 | 12,2 | 0,6132 | 0,658 | 6,2391 | 6,6953 | 1,882 | 1,971 | 10,37 | 10,41 | |
| | | | | Method Fil | e Name: Anion I | Medium | | | | | |
| | | | | Т | ype: Standard | | | | | | |
| | | | |] | Name: ZCu08 | | | | | | |
| Peak name | Ret. | Гime | Aı | ea | Am | ont | Hi | gh | Rel. | Area | |
| I cak hame | (mn) | | (µS* | min) | (mg/L) | | (µS) | | (%) | | |
| | E1 | E2 | E1 | E2 | E1 | E2 | E1 | E2 | E1 | E2 | |
| Fluorure | 2,95 | 2,933 | 0,1359 | 0,1333 | 0,6722 | 0,6593 | 0,91 | 1,011 | 0,16 | 0,14 | |
| Chlorure | 4,467 | 4,467 | 71,8225 | 79,4304 | 470,1126 | 519,9096 | 268,218 | 299,782 | 83,78 | 83,98 | |
| Nitrate | 7,267 | 7,217 | 6,0975 | 6,6959 | 94,1269 | 103,3632 | 25,311 | 28,726 | 7,11 | 7,08 | |
| Phosphate | 10,35 | 0 | 0,0005 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | |
| Sulfate | 12,1 | 12,1 | 7,6698 | 8,323 | 78,0426 | 84,6893 | 23,69 | 26,28 | 8,95 | 8,8 | |
| | | | | Method Fil | e Name: Anion I Type: Standard | Medium | | | | | |
| | | | |] | Name: ZNo07 | | | | | | |
| Peak name | Ret. | Ret.Time Area | | | | | | - | | | |
| | (mn) | | Ai | ea | Am | ont | Hi | gh | Rel. | Area | |
| | (n | m) | Αι (μS* | rea min) | Am (mg | ont t/L) | Ηi (μ | gh S) | Rel (% | Area 6) | |
| Elucantes | (m E1 2 022 | E2 | Αι (μS* Ε1 | ea min) E2 | Am (mg E1 | ont (/L) E2 | Ηi (μ Ε1 | gh S) E2 | Rel (% E1 | Area 6) E2 | |
| Fluorure | (m E1 2,933 | E2 2,933 | Αι (μS* E1 0,1399 | ea min) E2 0,1454 8,6122 | Am (mg E1 0,6919 | ont (/L) E2 0,7189 56 2711 | Hi (μ E1 1,266 | gh S) E2 1,284 50 120 | Rel.4 (% E1 0,88 | Area 6) E2 0,9 | |
| Fluorure Chlorure | (m E1 2,933 4,417 7,223 | nn) E2 2,933 4,433 | Ai (μS* E1 0,1399 8,463 1,2245 | ea min) E2 0,1454 8,6122 | Am (mg E1 0,6919 55,394 20,6003 | ont (/L) E2 0,7189 56,3711 20.9477 | Hi (μ E1 1,266 58,327 | gh S) <u>E2</u> <u>1,284</u> 59,139 | Rel.4 (%) E1 0,88 53,04 8,36 | Area 6) E2 0,9 53,09 8,26 | |
| Fluorure Chlorure Nitrate | (n E1 2,933 4,417 7,233 | E2 2,933 4,433 7,217 | Ar (μS* E1 0,1399 8,463 1,3345 | ea min) E2 0,1454 8,6122 1,357 0,0026 | Am (mg E1 0,6919 55,394 20,6003 | ont (/L) E2 0,7189 56,3711 20,9477 0,0001 | Hi (μ E1 1,266 58,327 5,464 0 | gh S) <u>E2</u> 1,284 59,139 5,644 0.015 | Rel. <i>4</i> (% E1 0,88 53,04 8,36 | Area 6) E2 0,9 53,09 8,36 0,02 | |
| Fluorure Chlorure Nitrate Phosphate | (n E1 2,933 4,417 7,233 0 | E2 2,933 4,433 7,217 10,2 11,25 | Ar (μS* E1 0,1399 8,463 1,3345 0 6,0180 | ea min) E2 0,1454 8,6122 1,357 0,0026 6 1058 | Am (mg E1 0,6919 55,394 20,6003 0 (1 2428 | ont (/L) E2 0,7189 56,3711 20,9477 0.0001 62,1281 | Hi (μ E1 1,266 58,327 5,464 0 10,418 | gh S) <u>E2</u> 1,284 59,139 5,644 0,015 10,854 | Rel. <i>4</i> (% E1 0,88 53,04 8,36 0 27,72 | Area 6) E2 0,9 53,09 8,36 0,02 27,64 | |
| Fluorure Chlorure Nitrate Phosphate Sulfate | (n E1 2,933 4,417 7,233 0 11,8 | E2 2,933 4,433 7,217 10,2 11,85 | Ar (μS* E1 0,1399 8,463 1,3345 0 6,0189 | ea min) E2 0,1454 8,6122 1,357 0,0026 6,1058 Method Eil | Am (mg E1 0,6919 55,394 20,6003 0 61,2438 0 Name Anion I | ont //L) E2 0,7189 56,3711 20,9477 0.0001 62,1281 Acdium | Hi (µ E1 1,266 58,327 5,464 0 19,418 | gh S) <u>E2</u> 1,284 59,139 5,644 0,015 19,854 | Rel./ (% E1 0,88 53,04 8,36 0 37,72 | Area 6) E2 0,9 53,09 8,36 0,02 37,64 | |
| Fluorure Chlorure Nitrate Phosphate Sulfate | (n E1 2,933 4,417 7,233 0 11,8 | m) E2 2,933 4,433 7,217 10,2 11,85 | Ar (μS* E1 0,1399 8,463 1,3345 0 6,0189 | ea min) E2 0,1454 8,6122 1,357 0,0026 6,1058 Method Fil | Am (mg E1 0,6919 55,394 20,6003 0 61,2438 e Name: Anion I Vrae: Standard | ont //L) E2 0,7189 56,3711 20,9477 0.0001 62,1281 Medium | Hi (µ E1 1,266 58,327 5,464 0 19,418 | gh S) <u>E2</u> 1,284 59,139 5,644 0,015 19,854 | Rel (% E1 0,88 53,04 8,36 0 37,72 | Area 6) E2 0,9 53,09 8,36 0,02 37,64 | |
| Fluorure Chlorure Nitrate Phosphate Sulfate | (n E1 2,933 4,417 7,233 0 11,8 | m) E2 2,933 4,433 7,217 10,2 11,85 | $\begin{array}{c} & \text{AI} \\ (\mu\text{S}^* \\ \hline \text{E1} \\ 0,1399 \\ 8,463 \\ 1,3345 \\ 0 \\ 6,0189 \end{array}$ | ea min) E2 0,1454 8,6122 1,357 0,0026 6,1058 Method Fil 7 | Am (mg E1 0,6919 55,394 20,6003 0 61,2438 e Name: Anion N 'ype: Standard Name: ZN008 | ont //L) E2 0,7189 56,3711 20,9477 0.0001 62,1281 Medium | Hi (µ E1 1,266 58,327 5,464 0 19,418 | gh S) <u>E2</u> 1,284 59,139 5,644 0,015 19,854 | Rel (% E1 0,88 53,04 8,36 0 37,72 | Area 6) E2 0,9 53,09 8,36 0,02 37,64 | |
| Fluorure Chlorure Nitrate Phosphate Sulfate Peak name | (n E1 2,933 4,417 7,233 0 11,8 Ret.' | n) E2 2,933 4,433 7,217 10,2 11,85 Time | $\begin{array}{c} & \text{AI} \\ (\mu\text{S}^*\\ \hline \text{E1} \\ 0,1399\\ 8,463\\ 1,3345\\ 0\\ \hline 6,0189\\ \hline 6,0189\\ \hline \\ & \text{AI} \\ (\nu\text{S}^*\\ \hline \end{array}$ | ea min) E2 0,1454 8,6122 1,357 0,0026 6,1058 Method Fil 1 1 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 | Am (mg E1 0,6919 55,394 20,6003 0 61,2438 e Name: Anion N 'ype: Standard Name: ZNo08 Am | ont //L) E2 0,7189 56,3711 20,9477 0.0001 62,1281 Medium | Hi (μ E1 1,266 58,327 5,464 0 19,418 Hi | gh S) <u>E2</u> 1,284 59,139 5,644 0,015 19,854 gh | Rel (% E1 0,88 53,04 8,36 0 37,72 Rel | Area 6) E2 0,9 53,09 8,36 0,02 37,64 Area | |
| Fluorure Chlorure Nitrate Phosphate Sulfate Peak name | (n E1 2,933 4,417 7,233 0 11,8 Ret. (n | n) E2 2,933 4,433 7,217 10,2 11,85 Time m) E2 | Ar (μS* E1 0,1399 8,463 1,3345 0 6,0189 Ar (μS* | ea min) E2 0,1454 8,6122 1,357 0,0026 6,1058 Method Fil 1 1 2 ea min) E2 | Am (mg E1 0,6919 55,394 20,6003 0 61,2438 e Name: Anion N 'ype: Standard Name: ZNo08 Am (mg | ont //L) E2 0,7189 56,3711 20,9477 0.0001 62,1281 Medium ont //L) E2 | Hi (μ E1 1,266 58,327 5,464 0 19,418 Hi (μ E1 | gh S) E2 1,284 59,139 5,644 0,015 19,854 gh S) E2 | Rel (% E1 0,88 53,04 8,36 0 37,72 Rel (% | Area 6) E2 0,9 53,09 8,36 0,02 37,64 Area 6) E2 | |
| Fluorure Chlorure Nitrate Phosphate Sulfate Peak name | (n E1 2,933 4,417 7,233 0 11,8 Ret. (n E1 2,95 | m) E2 2,933 4,433 7,217 10,2 11,85 Time m) E2 2,95 | Ar (μS* E1 0,1399 8,463 1,3345 0 6,0189 6,0189 Ar (μS* E1 0.0942 | ea min) E2 0,1454 8,6122 1,357 0,0026 6,1058 Method Fil 7 1 1 1 ea min) E2 0,0881 | Am (mg E1 0,6919 55,394 20,6003 0 61,2438 e Name: Anion N 'ype: Standard Name: ZNo08 Am (mg E1 0.4657 | ont //L) E2 0,7189 56,3711 20,9477 0.0001 62,1281 Medium ont //L) E2 0,4355 | Hi (μ E1 1,266 58,327 5,464 0 19,418 Hi (μ E1 0,791 | gh S) E2 1,284 59,139 5,644 0,015 19,854 gh S) E2 0,805 | Rel (% E1 0,88 53,04 8,36 0 37,72 Rel (% E1 | Area 6) E2 0,9 53,09 8,36 0,02 37,64 Area 6) E2 0,42 | |
| Fluorure Chlorure Nitrate Phosphate Sulfate Peak name Fluorure Chlorure | (n E1 2,933 4,417 7,233 0 11,8 Ret. [*] (n E1 2,95 4,483 | m) E2 2,933 4,433 7,217 10,2 11,85 Time m) E2 2,95 4,433 | Ar (μS* E1 0,1399 8,463 1,3345 0 6,0189 6,0189 Ar (μS* E1 0,0942 12,5369 | ea min) E2 0,1454 8,6122 1,357 0,0026 6,1058 Method Fil 7 ea min) E2 0,0881 12,7222 | Am (mg E1 0,6919 55,394 20,6003 0 61,2438 e Name: Anion N 'ype: Standard Name: ZNo08 Am (mg E1 0,4657 82,0602 | ont //L) E2 0,7189 56,3711 20,9477 0.0001 62,1281 Medium ont //L) E2 0,4355 83,2726 | Hi (μ E1 1,266 58,327 5,464 0 19,418 Hi (μ E1 0,791 65 892 | gh S) E2 1,284 59,139 5,644 0,015 19,854 gh S) E2 0,805 69,247 | Rel (% E1 0,88 53,04 8,36 0 37,72 Rel (% E1 0,45 59.94 | Area 6) E2 0,9 53,09 8,36 0,02 37,64 Area 6) E2 0,42 59,97 | |
| Fluorure Chlorure Nitrate Phosphate Sulfate Peak name Fluorure Chlorure Nitrate | (n E1 2,933 4,417 7,233 0 11,8 Ret. (n E1 2,95 4,483 7,467 | n) E2 2,933 4,433 7,217 10,2 11,85 Time m) E2 2,95 4,433 7,433 | Ar (μS* E1 0,1399 8,463 1,3345 0 6,0189 6,0189 Ar (μS* E1 0,0942 12,5369 0.0615 | ea min) E2 0,1454 8,6122 1,357 0,0026 6,1058 Method Fil 7 rea min) E2 0,0881 12,7222 0,0238 | Am (mg E1 0,6919 55,394 20,6003 0 61,2438 e Name: Anion N 'ype: Standard Name: ZNo08 Am (mg E1 0,4657 82,0602 0.949 | ont //L) E2 0,7189 56,3711 20,9477 0.0001 62,1281 Medium ont //L) E2 0,4355 83,2726 0,3681 | Hi (μ E1 1,266 58,327 5,464 0 19,418 Hi (μ E1 0,791 65,892 0,226 | gh S) E2 1,284 59,139 5,644 0,015 19,854 gh S) E2 0,805 69,247 0,113 | Rel (% E1 0,88 53,04 8,36 0 37,72 Rel (% E1 0,45 59,94 0,29 | Area 6) E2 0,9 53,09 8,36 0,02 37,64 Area 6) E2 0,42 59,97 0,11 | |
| Fluorure Chlorure Nitrate Phosphate Sulfate Peak name Fluorure Chlorure Nitrate Phosphate | (n E1 2,933 4,417 7,233 0 11,8 Ret. [*] (n E1 2,95 4,483 7,467 10 35 | m) E2 2,933 4,433 7,217 10,2 11,85 Time m) E2 2,95 4,433 7,433 0 | Ar (μS* E1 0,1399 8,463 1,3345 0 6,0189 6,0189 Ar (μS* E1 0,0942 12,5369 0,0615 0,0052 | ea min) E2 0,1454 8,6122 1,357 0,0026 6,1058 Method Fil 7 1 1 ea min) E2 0,0881 12,7222 0,0238 0 | Am (mg E1 0,6919 55,394 20,6003 0 61,2438 e Name: Anion I 'ype: Standard Name: ZNo08 Am (mg E1 0,4657 82,0602 0,949 0 | ont //L) E2 0,7189 56,3711 20,9477 0.0001 62,1281 Medium ont //L) E2 0,4355 83,2726 0,3681 0 | Hi (μ E1 1,266 58,327 5,464 0 19,418 Hi (μ E1 0,791 65,892 0,226 0,016 | gh S) <u>E2</u> 1,284 59,139 5,644 0,015 19,854 gh S) <u>E2</u> 0,805 69,247 0,113 0 | Rel (% E1 0,88 53,04 8,36 0 37,72 Rel (% E1 0,45 59,94 0,29 0,02 | Area 6) E2 0,9 53,09 8,36 0,02 37,64 Area 6) E2 0,42 59,97 0,11 0 | |

Tableau 18 b : Résultats d'analyse par la méthode CI (anion)

| | | | | Method File | e Name: Anion N ype: Standard | Iedium | | | | | |
|---|------------------|-------------|---------------|-----------------------|---|-----------------|--------------|--------------|-----------------|-----------------|--|
| Peak name | Ret. | Time | A | rea | Am | iont | Н | ligh | Rel.Area | | |
| | (n | 1n) | $(\mu S*min)$ | | (mg/L) | | (µS) | | (%) | | |
| F 1 | EI 2.017 | E2 | EI | E2 | EI | E2 | EI | E2 | EI | E2 | |
| Chlorure | 2,917 | 2,933 | 0,0055 | 0,0857 | 0,0203 | 0,4230 | 0,032 | 0,5 | 0,84 | 0,25 | |
| Nitroto | 4,333 | 4,417 | 0,5815 | 16,9194 | 2,4975 | 225.0127 | 2,482 | 93,037 | 00,38 | 49,07 | |
| Dhosphoto | 7,433 | 10.4 | 0,005 | 0.0145 | 0,0705 | 235,0157 | 0,024 | 0.052 | 0,79 | 44,09 | |
| Sulfate | 12 133 | 12 167 | 0 238 | 1 8225 | 2 4217 | 18.54 | 0.674 | 5 718 | 37.79 | 5 35 | |
| Sunate | 12,133 | 12,107 | 0,230 | Method File | Name: Anion N | Iedium | 0,074 | 5,710 | 51,17 | 5,55 | |
| | | | | T N | ype: Standard Jame: ZNo10 | | | | | | |
| Peak name | Ret.' | Time | Aı | rea | Am | ont | Н | ligh | Rel. | Area | |
| I cak name | (n | nn) | (µS* | 'min) | (mg | g/L) | () | uS) | (% | %) | |
| | E1 | E2 | E1 | E2 | E1 | E2 | E1 | E2 | E1 | E2 | |
| Fluorure | 2,95 | 2,95 | 0,0864 | 0,1064 | 0,4274 | 0,5259 | 0,491 | 0,653 | 0,26 | 0,33 | |
| Chlorure | 4,433 | 4,533 | 16,2947 | 27,7846 | 106,6564 | 181,8632 | 87,158 | 130,288 | 49,26 | 86,07 | |
| Nitrate | 7,183 | 7,317 | 14,9821 | 1,437 | 231,2766 | 22,1821 | 61,324 | 5,811 | 45,29 | 4,45 | |
| Phosphate | 10,4 | 10,333 | 0,0173 | 0,008 | 0 | 0 | 0,051 | 0,034 | 0,05 | 0,02 | |
| Sulfate | 12,15 | 12,15 | 1,6998 | 2,9473 | 17,2962 | 29,9901 | 5,253 | 9,042 | 5,14 | 9,13 | |
| Method File Name: Anion Medium Type: Standard Name: ZSt00 | | | | | | | | | | | |
| Peak name | Ret.Time (mn) | | Αι (μS* | Area (µS*min) | | Amont (mg/L) | | High (µS) | | Rel.Area (%) | |
| | E1 | E2 | E1 | E2 | E1 | E2 | E1 | E2 | E1 | E2 | |
| Fluorure | 2,967 | 2,967 | 0,0573 | 0,0531 | 0,2834 | 0,2623 | 0,514 | 0,526 | 1,52 | 1,31 | |
| Chlorure | 4,417 | 4,383 | 2,5556 | 2,7566 | 16,7275 | 18,0432 | 17,682 | 19,206 | 67,78 | 68,05 | |
| Nitrate | 7,45 | 7,367 | 0,4747 | 0,5193 | 7,3276 | 8,0171 | 1,817 | 1,989 | 12,59 | 12,82 | |
| Phosphate | 10,183 | 10,183 | 0,0256 | 0,0205 | 0,0001 | 0,0001 | 0,092 | 0,081 | 0,68 | 0,51 | |
| Sulfate | 11,95 | 11,933 | 0,6572 | 0,7015 | 6,6869 | 7,1377 | 2,043 | 2,182 | 17,43 | 17,32 | |
| | | | | Method File T | e Name: Anion N ype: Standard Name: ZSt01 | ledium | | | | | |
| Peak name | Ret.' | Time | Aı | rea | Am | ont | Н | ligh | Rel.Area | | |
| I cak name | (n | nn) | (µS* | ʻmin) | (mg | g/L) | () | uS) | (%) | | |
| | E1 | E2 | E1 | E2 | E1 | E2 | E1 | E2 | E1 | E2 | |
| Fluorure | 2,967 | 2,967 | 0,0463 | 0,0473 | 0,2289 | 0,234 | 0,399 | 0,404 | 0,88 | 0,81 | |
| Chlorure | 4,417 | 4,4 | 3,7752 | 4,18 | 24,7105 | 27,36 | 26,425 | 29,646 | 71,42 | 71,87 | |
| Nitrate | /,41/ | /,383 | 0,6391 | 0,6825 | 9,8652 | 10,5358 | 2,411 | 2,665 | 12,09 | 11,73 | |
| Phosphate | 10,2 | 10,183 | 0,0095 | 0,0114 | 0 8 200 | 0 1004 | 0,041 | 0,043 | 0,18 | 0,2 | |
| Sullate | 11,95 | 11,95 | 0,8130 | 0,8932 Mathod File | 0,299 | 9,1094 | 2,331 | 2,791 | 15,45 | 15,59 | |
| Method File Name: Anion Medium Type: Standard Name: ZSt02 | | | | | | | | | | | |
| Peak name | Ret." (m | Time 1n) | Aı (µS* | rea 'min) | Am (mg | ont g/L) | High (µS) | | Rel.Area (%) | | |
| | E1 | E2 | E1 | E2 | E1 | E2 | E1 | E2 | E1 | E2 | |
| Fluorure | 2,967 | 2,967 | 0,0567 | 0,0576 | 0,2803 | 0,2847 | 0,51 | 0,531 | 2,03 | 1,89 | |
| Chlorure | 4,417 | 4,417 | 2,5278 | 2,7502 | 16,546 | 18,0014 | 17,479 | 19,229 | 90,35 | 90,52 | |
| Nıtrate | 7,533 | 0 | 0,0007 | 0 | 0,0108 | 0 | 0,005 | 0 | 0,02 | 0 | |
| Phosphate | 10,183 | 10,183 | 0,0052 | 0,0036 | 0 | 0 | 0,023 | 0,02 | 0,18 | 0,12 | |
| Sulfate | 11,95 | 11,983 | 0,2074 | 0,2269 | 2,1106 | 2,5093 | 0,666 | 0,696 | /,41 | /,4/ | |

Tableau 18 c : représentation des résultats par la méthode CI (anion)

| | | | | Method File | e Name: Anion N ype: Standard | Iedium | | | | |
|-------------------------------|-------------|-------------|------------|--------------------------|----------------------------------|-------------------|--------------|---------|-----------------|----------|
| | Pot ' | Time | ۸, |] 200 | Name: ZSt03 | ont | Ц | iah | Rel Area | |
| Peak name | (mn) | | (µS*min) | | (mg/L) | | (μS) | | (%) | |
| | E1 | E2 | E1 | E2 | E1 | E2 | E1 | E2 | E1 | E2 |
| Fluorure | 2,967 | 2,967 | 0,0353 | 0,0354 | 0,1746 | 0,1751 | 0,306 | 0,316 | 0,17 | 0,16 |
| Chlorure | 4,433 | 4,417 | 16,9029 | 18,3573 | 110,6372 | 120,1573 | 95,763 | 104,743 | 82,85 | 82,96 |
| Nitrate | 7,317 | 7,283 | 2,4842 | 2,7385 | 38,3489 | 42,2741 | 10,196 | 11,244 | 12,18 | 12,38 |
| Phosphate | 10,183 | 0 | 0,0174 | 0 | 0.0001 | 0 | 0,052 | 0 | 0,09 | 0 |
| Sulfate | 11,933 | 11,917 | 0,9614 | 0,997 | 9,7826 | 10,1451 | 3,103 | 3,279 | 4,71 | 4,51 |
| | | | | Method File | e Name: Anion N | 1edium | | | | |
| Type: Standard Name: ZSt04 | | | | | | | | | | |
| Peak name | Ret.' | Time | Ai | rea | Am | iont | H | ligh | Rel. | Area |
| | (ff | 1n) | (μS* | -min) | (mg | g/L) | (I | 15) | (% | %) E2 |
| Eluorura | E1 | E2 | E1 | E2 | E1 0.2207 | E2 | EI 0.612 | E2 | EI 0.01 | E2 |
| Chlorura | 2,967 | 2,93 | 0,0007 | 0,082 | 0,3297 | 0,4037 | 20.424 | 0,098 | 57.17 | 1,02 |
| Nitrate | 4,4 | 4,383 | 4,2107 | 2 4600 | 34 6473 | 29,749 | 29,434 | 0.622 | 30.47 | 30,00 |
| Phosphate | 10.183 | 10.15 | 0.0197 | 0.0231 | 0 | 0 | 0.079 | 9,022 | 0.27 | 0.29 |
| Sulfate | 11 917 | 11 883 | 0.8237 | 0.9014 | 8 30 | 9 1722 | 2 636 | 2 834 | 11.18 | 11.24 |
| Bullate | 11,917 | 11,000 | 0,0207 | Method File | e Name: Anion N | /Iedium | 2,000 | 2,001 | 11,10 | 11,2 . |
| | | | | Т | ype: Standard | | | | | |
| | | | | 1 | Name: ZSt05 | | | | | |
| Peak name | Ret." | Time | Aı | ea | Am | ont | Н | ligh | Rel. | Area |
| I cak hame | (mn) (µS | | | ^k min) (mg/L) | | | () | uS) | (%) | |
| | E1 | E2 | E1 | E2 | E1 | E2 | El | E2 | E1 | E2 |
| Fluorure | 2,967 | 2,95 | 0,0847 | 0,0921 | 0,4189 | 0,4555 | 0,496 | 0,535 | 0,3 | 0,3 |
| Chlorure | 4,517 | 4,483 | 16,8037 | 17,9357 | 109,9879 | 117,398 | 92,427 | 98,508 | 58,7 | 57,97 |
| Nitrate | /,21/ | /,16/ | 8,/566 | 9,6887 | 135,1739 | 149,5638 | 37,498 | 41,292 | 30,59 | 31,31 |
| Phosphate | 10,183 | 10,167 | 0,0131 | 0,0161 | 0 | 0 | 0,048 | 0,056 | 0,05 | 0,05 |
| Sullate | 11,9 | 11,005 | 2,9704 | 3,2077 Method File | 50,2246 Name: Anion N | 52,0391 Jedium | 9,037 | 10,393 | 10,58 | 10,57 |
| | | | | T | vpe: Standard | leuluin | | | | |
| | | | | l I | Name: ZSt06 | | | | | |
| D 1 | Ret. | Time | Aı | ea | Am | ont | Н | ligh | Rel. | Area |
| Реак пате | (n | nn) | (μS* | min) | (mg/L) | | (µS) | | (%) | |
| | E1 | E2 | E1 | E2 | E1 | E2 | E1 | E2 | E1 | E2 |
| Fluorure | 2,95 | 2,967 | 0,0714 | 0,0744 | 0,3528 | 0,368 | 0,366 | 0,373 | 0,37 | 0,35 |
| Chlorure | 4,417 | 4,417 | 9,4054 | 10,2541 | 61,5629 | 67,118 | 56,283 | 61,451 | 48,54 | 48,73 |
| Nitrate | 7,2 | 7,183 | 7,6928 | 8,3768 | 118,752 | 129,3114 | 32,463 | 35,576 | 39,7 | 39,81 |
| Phosphate | 10,15 | 10,167 | 0,0127 | 0,0117 | 0 | 0 | 0,043 | 0,043 | 0,07 | 0,06 |
| Sulfate | 11,883 | 11,9 | 2,1939 | 2,327 | 22,324 | 23,678 | 7,112 | 7,611 | 11,32 | 11,06 |
| | | | | Method File | e Name: Anion N | ledium | | | | |
| | | | · · · | I N | Vame: ZSe01 | | | | | |
| Peak name | Ret.' (n | Time nn) | Αι (μS* | ea min) | Am (mg | iont g/L) | High (µS) | | Rel.Area (%) | |
| | E1 | E2 | E1 | E2 | E1 | E2 | E1 | E2 | E1 | E2 |
| Fluorure | 2,933 | 2,95 | 0,0448 | 0,029 | 0,2217 | 0,1432 | 0,36 | 0,315 | 0,29 | 0,18 |
| Chlorure | 4,367 | 4,367 | 8,2797 | 8,5318 | 54,1949 | 55,8449 | 53,986 | 55,523 | 53,59 | 53,78 |
| Nıtrate | 7,15 | 7,133 | 5,2668 | 5,4048 | 81,3026 | 83,4337 | 21,833 | 22,775 | 34,09 | 34,07 |
| Phosphate | 10,083 | 10,117 | 0,0108 | 0,0107 | 0 | 0 | 0,04 | 0,046 | 0,07 | 0,07 |
| Sulfate | 11,833 | 11,867 | 1,8481 | 1,8873 | 18,8045 | 19,204 | 5,934 | 6,031 | 11,96 | 11,9 |

Tableau 18 d : Résultats d'analyse par la méthode CI (anion)

| | | | | Method File | Name: Anion M | Iedium | | | | | |
|---------------|--------------------------------|---------------|----------|-----------------------|-----------------|-----------|--------|----------------------|----------|--------------|--|
| | | | | T | ype: Standard | | | | | | |
| | D (7 | P' | | N | ame: ZSe02 | | | LL'-L D-LA | | | |
| Peak name | (mn) | | Area | | Amont (mg/L) | | Hign | | Kel.Area | | |
| | E1 | E2 | E1 E2 | | F1 | F1 F2 | | μ <i>3)</i> F1 F2 | | (%) F1 F2 | |
| Fluorure | 2,917 | 2,933 | 0.0721 | 0.0793 | 0.3565 | 0.3921 | 0.624 | 0.679 | 1.05 | 1.14 | |
| Chlorure | 4.333 | 4.35 | 3.8584 | 3.9371 | 25.2554 | 25.7704 | 27.203 | 27.863 | 56.11 | 56.49 | |
| Nitrate | 7.2 | 7.183 | 1.6187 | 1.623 | 24.9872 | 25.0547 | 6.376 | 6.641 | 23.54 | 23.29 | |
| Phosphate | 10.083 | 10.1 | 0.0425 | 0.043 | 0 | 0.0001 | 0.148 | 0.162 | 0.62 | 0.62 | |
| Sulfate | 11,833 | 11,85 | 1,2846 | 1,2866 | 13,0714 | 13,0917 | 4,073 | 4,105 | 18,68 | 18,46 | |
| | | | , | Method File | Name: Anion M | Iedium | | | , | | |
| | | | | T | ype: Standard | | | | | | |
| | Name: ZSe03 | | | | | | | | | | |
| Peak name | Ret. | Гime | Ar | rea | Am | ont | Н | igh | Rel. | Area | |
| | (m | n) | (μS* | min) | (mg | g/L) | () | uS) | (9 | 6) | |
| | E1 | E2 | E1 | E2 | E1 | E2 | E1 | E2 | E1 | E2 | |
| Fluorure | 2,933 | 2,933 | 0,1855 | 0,0682 | 0,9173 | 0,3373 | 1,659 | 0,441 | 1,28 | 0,6 | |
| Chlorure | 4,333 | 4,35 | 10,6538 | 6,6092 | 69,7344 | 43,2601 | 85,519 | 45,494 | 73,45 | 57,65 | |
| Nitrate | 7,233 | 7,133 | 1,5114 | 3,0237 | 23,3307 | 46,6768 | 6,197 | 12,895 | 10,42 | 26,38 | |
| Phosphate | 10,117 | 10,1 | 0,6217 | 0,0164 | 0,0002 | 0 | 2,145 | 0,064 | 4,29 | 0,14 | |
| Sulfate | 11,867 | 11,817 | 1,5321 | 1,7469 Mathad Eila | 15,5895 | 17,7 | 4,882 | 5,63 | 10,56 | 15,24 | |
| | Method File Name: Anion Medium | | | | | | | | | | |
| | | | | 1 | Name 7 Ji01 | | | | | | |
| | Ret | Fime | Ar | 'ea | Am | ont | Н | ioh | Rel | Area | |
| Peak name (mn | | n) | (µS*min) | | (mg | p/L | (1 | IS) | (9 | 6) | |
| | E1 | E2 | E1 | E2 | E1 | E2 | E1 V | E2 | E1 | E2 | |
| Fluorure | 2,95 | 2,95 | 0,0319 | 0,0511 | 0,1576 | 0,2525 | 0,304 | 0,303 | 0,41 | 0,67 | |
| Chlorure | 4,383 | 4,383 | 4,3835 | 4,2338 | 28,6921 | 27,7122 | 30,585 | 30,065 | 55,87 | 55,27 | |
| Nitrate | 7,283 | 7,283 | 1,7171 | 1,6515 | 26,506 | 25,4938 | 6,973 | 6,715 | 21,88 | 21,56 | |
| Phosphate | 10,15 | 10,183 | 0,0319 | 0,0363 | 0 | 0 | 0,127 | 0,124 | 0,41 | 0,47 | |
| Sulfate | 11,883 | 11,917 | 1,6821 | 1,6875 | 17,1158 | 17,1709 | 5,544 | 5,401 | 21,44 | 22,03 | |
| | | | | Method File | Name: Anion M | 1edium | | | | | |
| | | | | T | ype: Standard | | | | | | |
| | | | | 1 | Name: ZJi02 | | | | | | |
| Peak name | Ret. | Ret.Time Area | | Amont (mg/L) | | Hign | | Kei.Area | | | |
| | (III | n) E2 | (μS* | min) | (mg | yL) E2 | U E1 | 15) E2 | (9 E1 | 6) E2 | |
| Fluorure | 2.95 | 2 967 | 0.0104 | 0.0095 | 0.0515 | 0.0472 | 0.084 | 0.079 | 1 31 | 11 | |
| Chlorure | ∠, 3 0 ⊿ २२२ | 2,307 | 0,0104 | 0,0095 | 4 062 | 4 0706 | 4 347 | 4 493 | 77 95 | 71.81 | |
| Nitrate | 7.4 | 7.4 | 0.065 | 0,1188 | 1,0039 | 1.8338 | 0.244 | 0.33 | 8,17 | 13 72 | |
| Phosphate | 10,183 | 10,183 | 0.0083 | 0.0031 | 0 | 0 | 0.033 | 0.022 | 1.04 | 0.36 | |
| Sulfate | 11.917 | 11.933 | 0.0918 | 0.1127 | 0.9338 | 1.1464 | 0.294 | 0.327 | 11.53 | 13.01 | |
| | ,e | ,000 | 0,0010 | Method File | Name: Anion M | Iedium | 0,201 | 0,021 | . 1,00 | , | |
| | | | | T | ype: Standard | | | | | | |
| | | | | N | lame: ZLa01 | | | | | | |
| Peak name | Ret. | Гime | Ar | ea | Am | ont | Н | igh | Rel. | Area | |
| i cak liallie | (m | n) | (µS* | min) | (mg | g/L) | () | uS) | (% | 6) | |
| | E1 | E2 | E1 | E2 | E1 | E2 | E1 | E2 | E1 | E2 | |
| Fluorure | 2,95 | 2,933 | 0,0095 | 0,0117 | 0,0469 | 0,0577 | 0,09 | 0,086 | 0,99 | 1,21 | |
| Chlorure | 4,317 | 4,317 | 0,702 | 0,6884 | 4,5951 | 4,5056 | 4,943 | 4,842 | 73,33 | 71,35 | |
| Nitrate | 7,333 | /,317 | 0,1129 | 0,1188 | 1,7421 | 1,8347 | 0,441 | 0,437 | 11,79 | 12,32 | |
| Phosphate | U | 10,117 | 0 100 | 0,009 | 0 | 0 | 0 440 | 0,039 | 0 | 0,93 | |
| Suifate | 11,867 | 11,9 | 0,133 | 0,1369 | 1,3537 | 1,3926 | 0,412 | 0,407 | 13,9 | 14,19 | |

Tableau 18 e : Résultats d'analyse par la méthode CI (anion)

NOMENCLATURE

SYMBOLES LATINS :

- A absorption
- A₂₁ coefficient d'Einstein d'émission spontanée
- ABS absorbance
- C concentration (équiv/l)
- c concentration de la solution en élément absorbant.
- d différence entre les paires de duplicata
- D2 lampe au deutérium
- EDL electrodeless discharge lamps
- G conductance (S)
- h constante universelle de Planck. (h=6, 62.10-34Js)
- HCL hollow cathode lamps
- HPLC Chromatographie liquide à haute pression
- *Iν* intensité lumineuse de la raie
- Iv_0 intensité lumineuse de la raie (fréquence au maximum)
- I_{0c} intensité de la source à cathode creuse avant absorption
- I_{0d} intensité de la source continue (D2) avant absorption
- I_c intensité de la source à cathode creuse après absorption
- I_D intensité de la source continue après absorption
- I Intensité
- K constantes de Boltzmann (K=1,38. 10-16 erg K^{-1})
- k_{0a} coefficient d'absorption atomique sur le profil d'émission de la raie de travail
- K_c constante de la cellule (en¹/₂⁻¹.cm⁻¹)
- k_D coefficient d'absorption de fond (coefficient moyen sur toute la bande passante du monochromateur)
- k'_D coefficient d'absorption de fond sur le profil d'émission de la raie de travail
- K_f constante en fonction de la géométrie de la cellule
- K_{pd} nombre de paires de duplicata
- LD limite de détection
- LQ limite de quantification
- n nombre de mesures,
- N nombre d'atomes
- N_i nombre d'atomes à l'état fondamental
- N_j nombres d'atomes à l'état excités
- R la constante des gaz parfaits
- R_c ratio de conformité
- s écart type des réplicas.
- s_1 écart type d'une série de mesures se référant à la répétabilité.
- s₂ écart type d'une série de mesures se référant à la reproductibilité
- $s_{(n)}$ écart type d'une série de mesures
- T transmission
- $t_{(0.975:n-1)}$ Valeur t de Student pour un intervalle bilatéral à un niveau de confiance de 95 % pour n échantillons.
- UV ultra-violet
- V_0 moyenne des valeurs observées;
- V_s valeur suggérée.
- Wi énergie des atomes libres à l'état fondamental

- Wj énergie des atomes libres à l'état excité
- x_i mesures individuelle

SYMBOLES GREC

- \bar{x} moyenne arithmétique d'une série de mesures
- τ durée de vie de l'atome à l'état excité
- K_f constante en fonction de la géométrie de la cellule
- λ longueur d'onde
- γ conductivité
- ϵ_{λ} constante qui dépend de l'atome absorbant.
- v_D fréquence du largeur Doppler
- v_N fréquence du largeur naturelle
- v_0 fréquence au maximum de la raie
- ΔE représente la "largeur" ou l'incertitude liée à l'énergie de l'état excité
- Λ conductance équivalente

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

WEBOGRAPHIES

- [A]<http://www.cieau.com/toutpubl/sommaire/texte/1/contenu/131.htm, « Propriétés chimiques de l'eau »
- [B] <http://www.cnrs.fr >, « Dossier Scientifique : L'eau »
- [C] <http://www.environnement.ecoles.free.fr>, « Pollution de l'eau ».
- [D] <http://www.Diégo-Suarez Madagascar Economie.htm (mairie@ville-diego.org)
- [E]<http://www.vienne.educagri.fr/apprendautre/eatc2003/Pages_WEB/penroyans.htm>« Dynamique de cycle de l'eau »,
- [F]<http://www.spge.be/xml/docIDC1297.html>, "Cycle de l'eau"

BIBLIOGRAPHIQUES

[1] Centre d'Information sur l'eau (CI eau). « Propriétés chimiques de l'eau »

[2] Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS). « Dossier Scientifique : L'eau »

- [3] Éducation à l'Environnement. « Pollution de l'eau ».
- [4] Kinshasa. Atelier national sur le suivi et l'application des normes sur la qualité de l'eau.
- [5] Sogreah, Someah. 2006. Travaux de modernisation des installations portuaires d'Antsiranana. Rapport Volume 1 : Etude d'Impact sur l'Environnement, Texte principal. Agence Portuaire Maritime et Fluviale Madagascar. 62p.
- [6] Commune Urbaine de Diégo-Suarez Madagascar Economie
- [7] PASKOFF (R). 1993. Côtes en danger. Masson. 250p.
- [8] Ecole des Mines. Saint-Étienne. Méthodes spectrométriques d'analyse et de caractérisation. Spectrométrie d'Absorption Atomique.
- [9] Mesures Physiques Annecy MPh2 SE3 ME3 2008 PG Techniques spectroscopiques d'analyse / Absorption atomique & émission de flamme
- [10] Ecole des Mines. Saint-Étienne. Chromatographie ionique. Méthodes instrumentales d'analyse et de caractérisation. 30p
- [11] Francis Sondag Laboratoire Superficielles des Formations-ORSTOM Bondy «Théorie et mise en œuvre »
- [12] Cours d'analyses physico-chimique des denrées alimentaires II, GPEE, 1ère année. Préparé par Pr. R. SALGHI, ENSA Agadir.
- [13] Jean-Pierre BARTHELEMY, François BRUCKNER : Analyse des données. Décembre 2005, 121p.
- [14] Dionex Corporation. DX-120 Ion Chromatograph operator's Manual. Document N°031183.
- [15] Les enregistrements à l'aéroport d'Arrachart
- [16] Documentation sur l'eau : «Dynamique de cycle de l'eau »,
- [17] Eau Doc : "Cycle de l'eau"
- [18] Dionex Corporation. CHROMELEON Tutorial and User Manual. Chromatography Management System. April 20051958p.
- [19] Dionex Corporation. Peak Net IA Software User's Guide, Revision 02. April 2002. 173p
- [20] Sogreah, Someah, Inros Lackner AG. 2004. Etudes techniques détaillées pour les travaux de modernisation des installations portuaires d'Antsiranana.
- [21] Dionex Corporation. DX-120 Ion Chromatograph operator's Manual. Document N°031183.Révisions 03. September 1998. 162p.
- [22] CENTRE D'EXPERTISE EN ANALYSE ENVIRONNEMENTALE DU QUEBEC. Détermination des anions en faible concentration dans l'eau de consommation : méthode par chromatographie ionique. MA 303- Ions Ministère du Développement durable, de l'Environnement et des Parcs du Québec. 2005.21p.

[23] Chimie analytique instrumentale. Notions de Spectrométrie d'Absorption Atomique. Laboratoire Chimie Provence, UMR 6264, Université de Marseille.