

N° d'ORDRE :

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET

DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE

"HOUARI BOUMEDIENE"

FACULTE DE CHIMIE



MEMOIRE

Présenté pour l'obtention du diplôme de **MAGISTER**

EN : CHIMIE

Spécialité : METHODES INSTRUMENTALES DE CARACTERISATION

Par : **CHENNIT Younes**

**CONTRIBUTION AU DOSAGE ET LA SPECIATION DU CHROME PAR
SPECTROMETRIE D'ABSORPTION ATOMIQUE ET SPECTROPHOTOMETRE
ULTRAVIOLET / VISIBLE.**

Soutenu le 21 Juillet 2008, devant le Jury composé de:

Mr. GUERMOUCHE M.Hassan	(Professeur FC - USTHB)	Président
Mr. AKRETCHE Djamel Eddine	(Professeur FC - USTHB)	Directeur de thèse
Mr. SEBIH Said	(Professeur FC - USTHB)	Examineur
Mr. TOUABET Abdelkrim	(Professeur FC - USTHB)	Examineur
Mr. BOUDAH Soulimane	(Professeur FC - USTHB)	Examineur

DEDICACES

Je tiens à dédier ce travail :

- A ma mère et mon père;
- A ma sœur et mon frère;
- A ma femme pour son amour, sa patience et son dévouement
- A mes deux anges Yasmine et Islam.

REMERCIEMENTS

Au terme de ce travail, je tiens à exprimer ma reconnaissance et ma sincère gratitude à :

Mr A.FERRAGH Sous directeur du laboratoire Central de police scientifique et technique pour m'avoir permis de suivre cette poste graduation spécialisée.

Mr M. ZEKRI Chef de service du laboratoire Central de police scientifique.

Mr. D. AKRETCHE, professeur à l'Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene d'avoir accepté d'être le directeur de cette thèse.

Mes plus vives remerciements vont à **Mr. H. GHERMOUCHE**, professeur, chargé de cours à l'Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene, pour avoir accepté de présider le jury de ce mémoire.

Je remercie **Mr. S. SEBIH, Mr. S BOUDAH et Mr. A TOUABET**, professeurs à l'Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene pour avoir voulu prendre le temps de juger ce travail et d'en être les examinateurs.

Ma profonde reconnaissance, ma gratitude et mon respect aux staffs de professeurs **Mr. H. GHERMOUCHE, Mr. D. AKRETCHE, Mr. S. SEBIH, Mr. S. BOUDAH et Mr. A. TOUABET** pour les cours, les conseils prodigués, la patience dont ils ont fait preuve et l'apport précieux pour l'accomplissement de cet Post Graduation Spécialisé en méthodes instrumentales de caractérisation.

Mes remerciements également à **Mme. N. BARAMA**, pour l'aide et les conseils prodigués ainsi que mon collègue **Mr.R. GHERMOUL** pour son aide technique.

Enfin, je tiens à exprimer ma reconnaissance et ma gratitude à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à sa réalisation.

SOMMAIRE

PROBLEMATIQUE	
I INTRODUCTION	02
II ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE	05
II GENERALITES SUR LE CHROME	06
II 1 I PROPRIETES FONDAMENTALES	06
II 1 1 Propriétés physiques	06
II 1 2 Propriétés chimiques	07
II 1 2 1 Spéciation chimique	08
II 1 3 Effets sur la santé	11
III TRAVEAUX ANTERIEURS	12
IV MÉTHODES D'ANALYSES	25
IV 1 Spectrophotomètre d'Absorption Atomique	25
IV 1 1 Appareillage	25
IV 2 Spectrophotomètre Ultraviolet / Visible	26
IV 2 1 Appareillage	27
V MATERIEL ET METHODES	28
V 1 Réactifs et solution	28
V 2 Matériel et appareillage	29
VI DISPOSITIFS ET METHODES ANALYTIQUES	29
VI 1 Echantillonnage	29
VI 2 Prélèvement et conservation	31
VI 3 Détermination des paramètres de pollution	31
VI 3 1 Détermination de la température	31
VI 3 2 Détermination du potentiel d'hydrogène pH	31
VI 3 3 Détermination de l'humidité	32
VI 3 4 Détermination des matières en suspension	32
VI 3 5 Détermination de la demande chimique en oxygène	32
VI 4 Extractions, dosage et spéciation du chrome	33
VI 4 1 Mode opératoire	33
VI 4 1 1 Effluents liquides	33
VI 4 1 2 Les sédiments	33
VII RESULTATS ET DISCUSSION	37
VII 1 Détermination des paramètres de pollution des effluents	38

et les sédiments.

VII 2 Charge moyenne en métaux lourds des effluents liquides et sédiments	40
VIII RESULTATS	41
VIII 1 Spectrophotomètre d’Absorption Atomique	41
VIII 1 1 Performance de la méthode	41
VIII 1 1 2 Sensibilité	42
VIII 1 1 3 Linéarité	43
VIII 2 Spectrophotomètre Ultraviolet / Visible	44
VIII 2 1 Sensibilité	44
VIII 2 2 Linéarité	44
VIII 3 SEDIMENTS	46
VIII 3 1 Performance de la méthode pour le Chrome Total.	46
VIII 3 1 1 Linéarité des courbes étalons.	45
VIII 3 1 2 Précision des techniques	47
VIII 3 1 2 1 Reproductibilité	47
VIII 3 1 2 2 Justesse des procédures	48
VIII 3 2 Performance de la méthode pour le Chrome hexavalent (Cr VI) par SAA	48
VIII 3 2 1 Linéarité des courbes étalons.	49
VIII 3 2 2 Précision des techniques.	50
VIII 3 2 2 1 Reproductibilité	50
VIII 3 2 2 2 Justesse des procédures.	51

VIII 4 Effluents liquides	51
VIII 4 1 Performance de la méthode pour le Chrome Total	52
VIII 4 1 1 Linéarité des courbes étalons.	52
VIII 4 2 2 Précision des techniques.	53
VIII 4 2 2 1 Reproductibilité	53
VIII 4 2 2 2 Justesse des procédures.	54
VIII 5 1 Performance de la méthode pour le	
 Chrome hexavalent par S A A	54
VIII 5 2 Performance de la méthode pour le Chrome	
 hexavalent par Spectrophotomètre UV / Visible	54
VIII 5 2 1 Linéarité des courbes étalons.	55
IX Comparaison des résultats obtenus par les deux techniques	
 spectrales pour le chrome total et le chrome hexavalent	56
X Conclusion	57
XI Annexes.	60

ABREVIATION

F-AAS: Spectrométrie d'Absorption Atomique a Flamme ;

UV / Vis: Spectrophotomètre Ultraviolet / visible ;

mM: milimole;

µmole: micromole;

ppm: partie par million ;

ICP-AES : Spectrométrie d'absorption et d'émission atomiques ;

SFE: L'extracteur liquide supercritique ;

EPA: United States Environmental Protection Agency;

ET - AAS: Absorption Atomique Electrothermique ;

ppb: partie par billion ;

DBO5: demande biochimique en oxygène ;

LOD: limite de détection ;

LOQ: limite de quantification ;

BCR: Bureau de Référence de la Commission Européenne.

PROBLEMATIQUE

La lutte contre la pollution de l'environnement est progressivement devenue une préoccupation mondiale. Les rejets urbains et industriels de plus en plus importants, constituent un danger croissant pour le milieu naturel. Ils provoquent des altérations du milieu environnant à cause de leurs charges en matières en suspension et en substances dissoutes souvent toxiques.

A l'instar des grandes métropoles dans le monde, l'activité industrielle moderne marque profondément la région du bassin de l'Algérois; répartie sur quatre wilayas en totalité (Alger, Blida, Tipaza, Boumerdes et Tizi Ouzou); elle constitue la fonction importante de la région.

Il a été constaté que la quasi-totalité des unités industrielles à caractère polluant implantées dans le bassin de l'Algérois, déversent leurs eaux usées industrielles dans le milieu récepteur à l'état brut sans aucun traitement préalable.

Dans le cadre de l'évaluation du risque sanitaire imposée par les études réglementaires, et en application aux dispositions du décret exécutif N° **06-141 du 19 avril 2006 définissant les valeurs limites des rejets d'effluents liquides industriels (voir annexe)**, les métaux lourds sont souvent recherchés en priorité du fait de leur potentiel toxique.

Les métaux existent sous leur forme élémentaire dite métallique ou sous forme de dérivés tels les sels, les oxydes, les mécanismes d'action d'un élément minéral ou organominéral sur un organisme vivant ou un écosystème sont liés à sa spéciation, c'est à dire aux formes chimiques sous lesquelles il est présent et qui sont fonction des propriétés physicochimiques du milieu (état d'oxydation, pH, etc.). Des analyses pratiquées sur des échantillons permettent ainsi de séparer, d'identifier et de doser chacune des formes chimiques d'un même élément ce qui contribue à analyser et prévenir leurs effets néfastes sur la santé.

-2-

Cette approche est illustrée par un exemple portant notamment sur la toxicité du " **Chrome (Cr)** "chrome dont la spéciation est importante, au niveau de la zone ouest du bassin Algérois à savoir l'oued de Mazafran et la zone de rejet du littoral de Bousmail.

Le dosage du chrome et sa spéciation dans les échantillons d'eau et de sédiments a été réalisé par deux techniques spectrophotométrique à savoir la Spectrométrie d'Absorption Atomique a Flamme (F-AAS) et par Spectrophotomètre Ultraviolet / visible (UV / Vis).

INTRODUCTION

Un métal est un élément chimique, issu le plus souvent d'un minerai doté d'un éclat particulier, bon conducteur de chaleur et d'électricité, ayant des caractéristiques de dureté et de malléabilité, se combinant aisément avec d'autres éléments pour former des alliages utilisés par l'homme depuis l'Antiquité.

Les utilisations des métaux sont multiples et très diversifiées, depuis les additifs de plomb dans les carburants jusqu'aux sels d'argent de l'industrie photographique, au nickel ou au cadmium des batteries d'accumulateurs, au chrome des aciers inoxydables, au cuivre de l'industrie électrique ou à l'arsenic des produits phytosanitaires. Les sources de contamination le sont par conséquent aussi.

Si les métaux sont souvent indispensables au déroulement des processus biologiques (oligo-éléments), nombre d'entre eux peuvent s'avérer contaminants pour diverses formes de vie, lorsque leur concentration dépasse un seuil, lui-même fonction de l'état physico-chimique de l'élément considéré c'est le cas du chrome (Cr). D'autres ne sont pas nécessaires à la vie et peuvent être même préjudiciables comme le mercure (Hg), le plomb (Pb), le cadmium (Cd) et l'antimoine (Sb).

L'approche couramment utilisée pour les évaluations de risques environnementaux qui touchent les métaux lourds présents dans les effluents industriels et les sédiments est de se pencher d'abord sur leurs concentrations et ensuite, si nécessaire, sur leurs spéciations c'est à dire leurs distributions parmi différentes formes chimiques possibles (ex: état d'oxydation; état de complexation); en d'autres termes, l'approche sera de supposer que tout le métal est présent dans sa forme la plus disponible, la plus toxique, et de comparer la concentration totale de chaque métal à des valeurs reconnues comme étant « sécuritaires »:

- ❖ Si le ratio {concentration de l'élément} / {norme} < 1 pas de danger.
- ❖ Si le ratio {concentration de l'élément} / {norme} > 1 rechercher la spéciation de l'élément et refaire la comparaison. **(1)**

ETUDES BIBLIOGRAPHIQUES

II GENERALITES SUR LE CHROME

ETUDES BIBLIOGRAPHIQUES

Présent à une concentration naturellement élevée dans la croûte terrestre, le chrome est produit à partir d'un minerais la chromite ($\text{FeO Cr}_2\text{O}_3$), découvert en 1761 par **Johann Gottlob Lehmann** en Sibérie. (2)

Le chrome, oligo-élément essentiel pour les organismes vivants (indispensable chez l'homme à la synthèse de l'insuline), est un métal utilisé principalement pour la production d'alliages et le recouvrement de pièces dans un but de protection ou de décoration, il existe d'autres applications du chrome, comme agents mordants et tannants pour le cuir et les textiles, les pigments de peinture, la protection du bois ou l'industrie photographique entre autres.

II 1 Propriétés fondamentales

Le chrome est un métal dur, d'une couleur gris acier-argenté. Il est extrêmement résistant à la corrosion et au ternissement. Il est soluble dans les acides minéraux non oxydants, mais insoluble à froid dans l'eau régale ou l'acide nitrique (HNO_3) concentrés ou dilués. (3)

II 1 1 Propriétés physiques

Le chrome appartient aux éléments de transition de la première série (groupe VI b), sa configuration électronique est $3d^5 4s^1$. Ces principales caractéristiques sont résumées dans le tableau ci-dessous: (4)

Général	
Nom	Chrome
Symbole	Cr
Numéro atomique	24
Série chimique	Métal de transition
Groupe, Période, Bloc	6, 4, d
Masse volumique	7140 kg/m^3
Couleur	Blanc-argenté

Propriétés atomiques	
Masse atomique	51,996 1 u
Rayon atomique (calc)	140 (166) pm
Rayon de covalence	127 pm
Configuration électronique	$3d^5 4s^1$
Électrons par niveau d'énergie	2, 8, 13, 1
État(s) d'oxydation	6, 3, 2
Structure cristalline	cubique centré

Propriétés physiques	
État ordinaire	Solide
Température de fusion	2130 K
Température de vaporisation	2945 K
Énergie de fusion	16,9 kJ/mol
Énergie de vaporisation	344,3 kJ/mol
Volume molaire	$7,23 \times 10^{-6}$ m ³ /mol

Tableau 1 : Principales caractéristiques physiques du chrome. (4)

II 1 2 Propriétés Chimiques

Comme tous les éléments de transition, les propriétés chimiques du chrome diffèrent nettement selon l'état de la valence du métal. Le chrome se rencontre sous forme métallique (valence 0), et avec des valences pouvant varier de 2⁺ à 6⁺, mais seuls le trivalent (III⁺) et l'hexavalent (VI⁺) se rencontrent fréquemment. Le chrome II⁺ s'oxyde fréquemment et rapidement en (III⁺) et (IV⁺), et les états (V⁺) se rencontrent seulement comme intermédiaires dans la conversion entre les états (III⁺) et (VI⁺), la présence de l'une ou de l'autre forme chimique étant contrôlée théoriquement par les équilibres thermodynamiques, des exemples de composés communs du chrome que l'on peut rencontrer sont résumés dans le tableau suivant :

Bivalents (Cr II⁺)	Chlorure chromeux (CrCl ₂) Sulfate chromeux (CrSO ₄)
Trivalents (Cr III⁺)	Oxyde chromique (Cr ₂ O ₃) Sulfate chromique (Cr ₂ (SO ₄) ₃) Minerai de chromite (FeO.Cr ₂ O ₃)
Hexavalents (Cr VI⁺)	Trioxyde de chrome (CrO ₃) Acide chromique (H ₂ CrO ₄) Anhydrides de l'acide chromique : Chromate de sodium (Na ₂ CrO ₄) Chromate de potassium (K ₂ CrO ₄) Bichromates : Bichromate de sodium (Na ₂ Cr ₂ O ₇) Bichromate de potassium (K ₂ Cr ₂ O ₇) Bichromate d'ammonium ((NH ₄) ₂ Cr ₂ O ₇)

Tableau 2 : Exemple de composés communs du chrome que l'on peut rencontrer.

II 1 2 1 Spéciation chimique

Les composés chromeux s'oxydent spontanément pour donner la forme chromique correspondante et le chrome apparaît donc sous deux formes chrome trivalent Cr (III) et chrome hexavalent Cr(VI), dans les chromates et les dichromates. Les sels de chrome (III) et (VI) sont totalement solubles dans l'eau, sauf l'hydroxyde et le carbonate pour le chrome trivalent. En solution, les sels sont donc totalement dissociés et ce sont les composés ioniques que l'on trouve (Cr^{3+} , CrO_3^{3-} , CrO_2^- , CrO_4^{2-} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, ...).

Seules les formes Cr(III) et Cr(VI) sont rencontrées à l'état dissous dans le milieu aquatique alors que la forme oxydée Cr(VI) est très soluble, la forme réduite Cr(III) possède une forte tendance à s'adsorber sur toutes les surfaces.

Cependant, la présence de matière organique dissoute induit la formation avec l'espèce chimique Cr(III) de complexes stables.

Ces équilibres peuvent cependant être totalement déplacés du fait des cinétiques de réaction: si la réduction de Cr(VI) en Cr(III) est rapide, par contre l'oxydation de Cr(III) en Cr(VI) est très lente et elle est pratiquement impossible en l'absence de catalyseur, MnO_2 solide.

On peut donc rencontrer du Cr(III) dans des conditions défavorables thermodynamiquement, à l'état métastable.

La répartition des différentes espèces chimiques correspondant à ces deux états étant en théorie gouvernée par le diagramme pE - pH. (Voir Figure 1) (5)

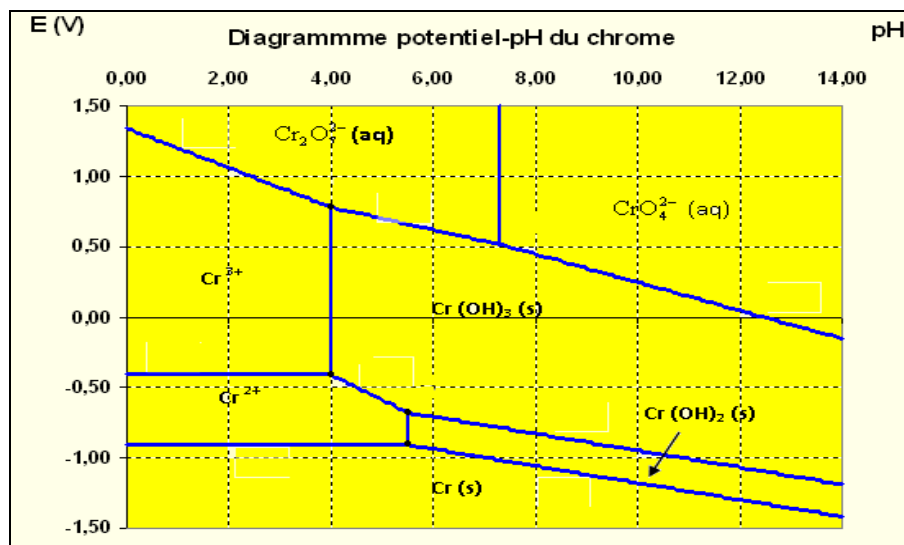
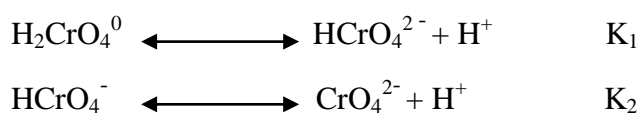


Figure 1 : Diagramme d'équilibre thermodynamique du chrome ; d'après Baes et Mesmer (1976) et Hem (1977). (5)

Etablis par le chimiste belge **Pourbaix**, le diagramme potentiel-pH est relatif à un élément chimique donné, présent en solution aqueuse à divers nombres d'oxydation dans différentes espèces chimiques, pour les différents couples redox mis en jeu, les variations du potentiel redox E en fonction du pH font apparaître les différents domaines de prédominance ou d'existence de chaque espèce. (5)

En solution le chrome hexavalent Cr(VI) existe sous forme d'ion monomérique H₂CrO₄ et chromate (HCrO₄⁻) ou (CrO₄²⁻), ou comme ion dimérique Cr₂O₇²⁻ (bichromate) par exemple. (5)

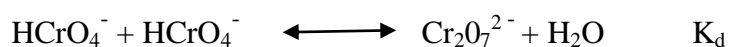
Les espèces de chromate monomérique sont rencontrées à travers une série des réactions de la dissociation d'acide



Les valeurs du pk sont respectivement: (6)

- pK₁ = -0,86;
- pK₂ = 6,51.

Le bichromate est le résultat de la polymérisation des ions chromate monomérique formant le dimère, Cr₂O₇²⁻



Où le pK_d est de -1.54. (6)-9-

La concentration de chacune de ces espèces dans l'eau du pH de l'eau (Voir Figure 1)

(H₂CrO₄) est présent seulement à un pH minimal de 1, (HCrO₄⁻) à pH entre 1 et 6,5 (HCrO₄⁻) prédomine quand la concentration en Cr(VI) est basse (< 30 mM); mais Cr₂O₇²⁻ devient considérable quand les concentrations sont plus grand que 1 mM, est domine quand la concentration total du Cr(VI) est plus grande que 30 mM.

Le potentiel d'oxydo réduction de Cr(VI) diminue à mesure que le pH augmente, Cr(VI) est moins oxydant à des pH élevé.

Contrairement le chrome trivalent Cr (III) en solution existe d'une manière prédominante au-dessous d'un pH 3,5 comme Cr³⁺. (6)

En ce qui concerne le potentiel, le diagramme nous montre qu'à pH = 2,4 les ions Cr³⁺ ne sont stables que si le potentiel est inférieur à 1,0 V, a un potentiel supérieur à 1,0 V il y'a oxydation des ions Cr³⁺ en ions dichromate (Cr₂O₇²⁻) (aq)

Avec un pH croissant, le Cr³⁺ est hydrolysé en CrOH²⁺, Cr(OH)₂⁺, Cr(OH)₃, et Cr(OH)₄⁻. (6)

A un pH légèrement acide ou alcalin, le chrome trivalent Cr (III) précipite comme un hydroxyde de chrome amorphe Cr(OH)₃, cristallise comme Cr(OH)₃. 3H₂O ou Cr₂O₃ (eskolite) sous des conditions différentes.

En présence de Fe (III), le chrome trivalent Cr (III) peut précipitez comme une solution solide.

Si le pH de la solution est compris entre 5 et 12, la concentration du Cr (III) en solution devrait être moins de 1 µmole / l (<.05 mg/L)

Les sels de chrome (III) et (VI) sont totalement solubles, sauf l'hydroxyde et le carbonate pour le chrome trivalent. En solution, les sels sont donc totalement dissociés et ce sont les composés ioniques que l'on trouve (Cr³⁺, CrO₃³⁻, CrO₂⁻, CrO₄²⁻, Cr₂O₇²⁻). (6)

Seules les formes Cr(III) et Cr(VI) sont rencontrées à l'état dissous dans le milieu aquatique alors que la forme oxydée Cr(VI) est très soluble, la forme réduite Cr(III) possède une forte tendance à s'adsorber sur toutes les surfaces.

Cependant, la présence de matière organique dissoute induit la formation avec l'espèce chimique Cr(III) de complexes stables.

Ces équilibres peuvent cependant être totalement déplacés du fait des cinétiques de réaction: si la réduction de Cr(VI) en Cr(III) est rapide en présence de donneurs se trouvant dans les sols communément ou en solution tels que : Fer , minéraux du fer ferreux, soufre réduit et ainsi la matière organique, par contre l'oxydation de Cr(III) en Cr(VI) est très lente et elle est pratiquement impossible en l'absence de catalyseur comme l'oxyde de manganèse MnO₂ solide, l'oxygène dissous et les bioxydes de manganèse.

(6)

II 1 3 Effets sur la santé

L'expérimentation a mis en évidence le caractère très toxique du Cr(VI), comparativement au chrome élémentaire (Cr⁰) et à ses composés trivalents (Cr³⁺). Les voies de pénétration du Chrome dans l'organisme sont l'ingestion (alimentation), l'inhalation et le contact cutané.

Le fort pouvoir oxydant des composés du chrome hexavalent les rend très corrosifs et entraîne une toxicité aiguë, des troubles gastro-intestinaux et une irritation des voies respiratoires (bronchite).

Le chrome sous toutes ses formes est à moyen terme très sensibilisant pour le système respiratoire ce qui peut générer de l'asthme.

Seuls les composés du chrome hexavalent, en particulier les moins solubles mais également l'acide chromique et le dichromate de sodium, sont cancérogènes (génotoxicité) et toxiques pour la reproduction (malformations).

Le tableau suivant résume l'impact sur la santé du chrome sous ses différentes formes. (7)

Formes chimiques Effets	Chrome élémentaire Cr(0)	Chrome trivalent Cr(III)	Sels de chrome hexavalent Cr(VI)
Effet corrosif	-	-	+++
Effet immunotoxique	++	++	+++
Effet mutagène	-	-	+++
Effet cancérrogène chez l'animal chez l'Homme Classification CIRC	- (?) Groupe 3*	- - Groupe 3*	+++ +++ Groupe 1 Cancérrogène chez l'Homme
Toxicité globale	Faible	Faible	Forte

* Groupe 3: non classable comme cancérrogène éventuel chez l'Homme

Tableau 3 : Impact du chrome sur la santé sous ses différentes formes. (7)

III TRAVAUX ANTERIEURES

Plusieurs travaux portant sur l'extraction, la détection et la spéciation du chrome, ont été réalisés sur des échantillons d'eau, de sols, de sédiments et de boues, nous avons les suivants: (8)

S. Stoveland, M. Astruc, R. Perry et J. N. Lester; Comparaison de l'absorption atomique sans flammes pour analyse de la teneur métallique de la boue d'épuration par absorption atomique avec flamme et méthodes colorimétriques ; La Science de tout le environnement 13 (1979) 33 - 45 33 ; © Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam ;

La détermination de la teneur métallique des boues d'épurations est d'importance croissante afin d'évaluer la convenance de ces boues pour la disposition à la région agricole.

Les méthodes utilisées pour la détermination du cadmium, chrome, cuivre, nickel, le plomb et le zinc par un procédé rapide d'analyse par l'absorption atomique sans flammes et l'utilisation de l'homogénéisation comme seul prétraitement est décrite. Cette méthode est comparée avec l'absorption atomique de flamme et les méthodes colorimétriques dans une expérience statistiquement conçue pour l'analyse de routine.

M. J. T. Carrondo, R. Perry And J. N. Lester; Comparison Of A Rapid Flameless Atomic Absorption Procedure For The Analysis Of The Metallic Content Of sewages And Sewage Effluents With Flame Atomic Absorption Methods; *The Science Of The Total Environment*, 12 (1979) 1--12 1; © Elsevier Scientific Publishing Company;

Un procédé rapide est décrit pour la détermination de la teneur en plomb, du cadmium, du cuivre, du chrome, du nickel et du zinc métallique dans les eaux d'égouts par spectrophotométrie d'absorption atomique.

Method 7197; Chromium, Hexavalent (Chélation / Extraction); United States Office of Research Revision and EPA; September 1986;

La méthode 7197 est approuvée pour déterminer la concentration de chrome hexavalent [Cr(VI)] dissous dans les eaux souterraines et les effluents liquides domestiques et industriels, elle est basée sur la chélation du chrome hexavalent avec dithiocarbamate de pyrrolidine d'ammonium (APDC) et extraction avec isobutyl méthyle cétone (MIBK). L'extrait est dosé par spectrophotomètre d'absorption atomique à flamme. La méthode 7197 peut être employée pour analyser des échantillons contenant de 1,0 à 25 µg de Cr(VI) par litre.

G. Macchi, M. Pagano, M. Pettine, M. Santori And G. Tiravant; A Bench Study On Chromium Recovery From Tannery Sludge; *War. Ges.* Vol. 25, No. 8, Pp. 1019-1026, 1991 0043-1354/91;

Une étude du processus de recouvrement Cr(III) dans les boues des bains de tannerie par extraction avec l'acide sulfurique à pH 1 et oxydation du Cr(III) en Cr(VI) avec du H₂O₂ et réduction du Cr(VI) et sa séparation d'autres cations avec un rendement global de 80% de Cr(III).

Method 3010 a: acid Digestion of aqueous samples and extracts for total metals for analysis by FLAA or ICP spectroscopy; United States Office of Research and EPA; Revision 1 July 1992;

Ce procédé de digestion est employé pour le dosage des métaux totaux dans les effluents liquide, par spectroscopie d'absorption atomique à flamme (FLAA) ou spectroscopie inductive couplée de plasma (ICP).

Method 7196A: Chromium, Hexavalent (Colorimetric); United States Office of Research Revision and EPA; July 1992;

La méthode 7196 est employée pour déterminer la concentration du chrome hexavalent [Cr(VI)] dissous, extraits du sol et dans l'eau. Par réaction à du diphénylcarbazide dans une solution, la concentration est mesurée par spectrophotométrie UV – Visible à 540 nm, Cette méthode peut également être applicable aux effluents domestique et industriel

C. Archundia, P.S. Bonat, J.F.Lugo Rivera, L.C. Mascioli, K.E. Collins d and C.H. Collins; Reduction of low concentration Cr (VI) in acid solutions; The Science of the Total Environment, 130/131 (1993) 231-236 231; Elsevier Science Publishers;

La spéciation du chrome dans les eaux naturelles présente des problèmes du prélèvement, transport et stockage, particulièrement quand les espèces sont a basse concentration. Les procédures de prélèvement types impliquent une filtration des parties aliquotes de l'eau dans des bouteilles en polyéthylène à pH 2. Cette étude montre qu'a basse concentration, 5mg Cr(VI) est réduit à 5mg Cr(III) dans la solution acide aux taux qui dépendent fortement de la concentration du chrome et la concentration d'acide. Ainsi, 20% Cr(VI) est réduit en 10 jours à pH 4 tandis qu'45% est réduit à pH 2

De tels résultats suggèrent que Cr(VI) / Cr(III) les mesures de spéciation des eaux prélevées puissent être compromis aux concentrations très basses en chrome par les procédures de stockage généralement adopté et ce des variantes devraient être considérées pour la spéciation précise a bas concentrations.

Jean-François CHIFFOLEAU ; Le Chrome en Milieu Marin; REPERES OcéAN N° 8 – 1994;

Synthèse des connaissances sur le cycle biogéochimique du chrome, les sources naturelles et anthropiques sont étudiées, les échanges entre les différents compartiments géochimiques sont évalués, avec une attention particulière portée à la quantification des apports aussi bien des fleuves que de l'atmosphère au milieu marin. Les niveaux de concentration dans ces compartiments sont évalués, et montrent que l'on rencontre dans certaines régions des contaminations très importantes des organismes marins.

Method 3050 b: Acid Digestion of Sediments, Sludges, and soils; revision 2 décembre 1996; United States Office of Research and EPA;

Cette méthode décrit deux techniques de digestion des sédiments, sol et boues analyse par spectrométrie d'absorption atomique a flamme (F-AAS) ou spectroscopie inductive couplée de plasma (ICP) spectrophotomètre d'absorption atomique a four graphite ou spectrophotomètre de masse couplé au spectrophotomètre inductive couplée de plasma.

Method 3060 A: Alkaline Digestion for Hexavalent Chromium; revision 1; december 1996; United States Office of Research and EPA;

La méthode 3060 décrit une procédure de digestion alcaline pour extraire le chrome hexavalent [Cr(VI)] des formes solubles, adsorbées, et précipitées de composés de chrome dans les sols, boues, dépôts, et déchets semblables

Mari Pantsar-Kallio, Pentti KG. Manninen; Speciation of chromium in aquatic samples by coupled column ion chromatography-inductively coupled plasma-mass spectrometry; Analytica Chimica Acta 318 (1996) 335-343;

Décrit une méthode qui utilise un couplage entre la spectrométrie de masse à l'ICP comme détecteur d'élément-sélectif couplée à la chromatographie ionique, pour la détermination du chrome dans les échantillons aquatiques; ce qui a permis d'éliminer la conversion d'espèce en réduisant au minimum le prétraitement d'échantillon et en employant les éluants dilués d'acide nitrique. La plus petite concentration pour la quantification est 0,3 pg / l pour Cr(III) et 0,5 pg/l pour Cr(VI).

D. McGrath; Use of microwave digestion for estimation of heavy metal content of soils in a geochemical survey; Talanta 46 (1998) 439– 448;

Un procédé pour extraction rapide et sûre des métaux dans les sols de la terre-base de la République de l'Irlande a été étudié, ont été analysés le cadmium, le chrome, le cuivre, le nickel, le plomb et le zinc, ce système de digestion Mds 2000 avec une puissance maximum 630 W.

Aziz Kaimoussi, Abdelkrim Mouzdahir, Salem Bakkas & Abdelghani Chafik; Contribution à l'étude de la pollution métallique de l'estuaire d'Oum ERBIA à Azemmour (Maroc); Bulletin de l'Institut Scientifique, Rabat, 1997-1998, n°21, pp. 95-102.

Les variations des concentrations en métaux lourds ont été analysées chez *Scrobicularia plana* et *Cardium edule*, deux mollusques prélevés le long de l'estuaire d'Oum ERBIA. Des prélèvements mensuels ont été effectués en août 1994 à octobre 1995 dans deux stations de l'estuaire. Les concentrations de Cu, Zn, Fe et Mn ont été déterminées par spectrophotométrie d'absorption atomique, en vue d'établir leurs variations spatiales et temporelles. Par ailleurs, il a été établi que les teneurs en Cu, Fe, Mn sont du même ordre de grandeur chez les deux mollusques tandis que la concentration de Zn est plus élevée chez *Scrobicularia plana* que chez *Cardium edule*. De plus, ils ont cherché la relation entre les métaux dans les tissus de ces deux espèces et celles des sédiments dans la perspective de comprendre le mode de contamination métallique.

M. J. Marque's, A. Salvador, A. Morales-Rubio, and M. de la Guardia; Electrothermal atomic absorption determination of chromium in sediments; M. J. Marque's, A. Salvador, A. Morales-Rubio, and M. de la Guardia; Microchemical Journal 62, 363–370 (1999); © 1999 La Presse académique ;

Une méthode de dosage par spectrométrie d'absorption atomique avec four graphite a été développée pour déterminer la concentration totale du chrome dans les échantillons de sédiment.

Les échantillons ont été minéralisés a sec à 550°C et fondu à 1100°C pendant 30 min avec du metaborate du lithium. Les échantillons dissous ont été injectés dans le tube graphite, minéralisé à 1100°C, et atomisé à 2600°C. La méthode a fourni une limite de détection de 23 à 45 ng / l. La déviation standard relative pour détermination du chrome était entre 3 et 14%.

S. Balasubramanian, V. Pugalenti; Determination of total chromium in tannery waste water by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry, flame atomic absorption spectrometry and UV-visible spectrophotométrique methods; Talanta 50 (1999) 457–467; © 1999 Science Elsevier B.V.

La détermination du chrome total dans les effluents des tanneries a été réalisés par digestion des échantillons par (HNO₃:H₂SO₄) suivi d'une oxydation par KMnO₄ permettant la conversion complète du Cr(III) à Cr(VI), les espèces présentent dans ces échantillons ont été estimé par (ICP-AES), absorption atomique (F-AAS) et UV / visible (1,5-diphényl méthode du carbazide).

Les résultats obtenus par ces méthodes étaient évalué. L'analyse par UV / visible a été la plus convenable pour cette analyse mieux quand a comparé avec les deux autres méthodes.

Les plus hautes valeurs obtenues dans le cas des ICP-AES et les méthodes F-AAS peuvent été attribué à l'effet de la matrice qui survient hors de haute concentration des acides minéraux et les électrolytes. De plus, les valeurs obtenus dans les dernières méthodes (ICP-AES et F-AAS) et sont comparable l'une avec l'autre.

Abdulla W. Al-Shawi, Roger Dahl; Determination of total chromium in phosphate rocks by ion Chromatography; Journal of Chromatography A, 850 (1999) 137–141;

Une méthode analytique pour la détermination du chrome total dans les engrais phosphatée, par digestion du phosphate naturel avec l'acide nitrique suivi du traitement d'échantillon avec un agent d'oxydation (peroxysulphate de potassium) pour convertir tous le chrome à l'état hexavalent. La méthode analytique développée utilise la chromatographie ionique pour réaliser la séparation et la réaction spectrophotométrique pour la détection du diphénylcarbazide.

La méthode a une limite de détection pour Cr(VI) de 0,05 ng.

James N. Becka.U, Joseph Sneddon; Use of atomic absorption spectrometry for the determination of metals in sediments in south-west Louisiana; Microchemical Journal 66 2000 73]113; © 2000 Science Elsevier;

L'utilisation de spectrométrie d'absorption atomique pour la détermination des concentrations des métaux dans les sols et les sédiments de la zone côtière de la Louisiane par spectromètre de

l'absorption atomique a flamme permettant d'enquêter sur les mécanismes de transport, déposition et dissolution des métaux.

Nikolaos S. Thomaidis¹, Efrosini A. Piperaki; Effect of chemical modifiers on the kinetic parameters characterizing the electrothermal atomization of chromium; Spectrochimica Acta Part B 55 2000 611]627; © 2000 Science Elsevier;

Le mécanisme d'atomisation du chrome, en absence et en présence des modificateurs chimique, dans le four graphite a été réalisé afin de détermine la cinétique de l'énergie d'atomisation des paramètres et ordre de parution qui caractérise son atomisation.

Les modificateurs chimiques testés sont Na_2WO_4 , $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, Rh et Platine (Pt). Le processus de la dissipation de la vapeur atomique était aussi étudié. Les paramètres de la diffusion sont calculés dans l'absence et dans la présence des modificateurs chimiques réservés.

G.P. Foy, G.E. Pacey; Specific extraction of chromium (VI) using supercritical fluid extraction; Talanta 51 (2000) 339–347;

Une méthode idéale d'extraction du chrome tout en maintenant l'état de l'oxydation de ce dernier, en utilisant l'extracteur liquide supercritique de la HP 7680 extraction spécifique d'espèce de Cr(VI) et deux différents dérivés de carbamate comme chélateur.

L'extracteur liquide supercritique (SFE) couplée à du dithiocarbamate fluoré et un modificateur le méthanol permet l'extraction de 1 ppm Cr(VI) d'une matrice riche en métal avec un niveau de rétablissement de $88,4 \pm 2,57\%$.

J; Viguri, A. Andres, R. Ibanez, C. Ruiz Puente, A. Irabien); Characterization of metal finishing sludges: influence of the pH; Journal of Hazardous Materials A79 2000 63–75; © 1999 Science Elsevier;

Dans les boues, les métaux sont classés comme hydroxyde, ces derniers sont déterminés par lixiviation en fonction du pH de la solution. Dans ce travail, les métaux Cd, Cr, Cu, Fe, Ni, Pb et Zn, de 16 installations industrielles Européennes ont été étudié et dosé par spectromètre d'absorption atomique a flamme

Sethsiri S. Samaratunga, Juin Nishimoto, Masaaki Tabata Separation of Cr (VI) from Cr (III) in CaCl₂ aqueous salt medium using hydrocarbon (as toluene, n-hexane, n-heptane or n-octane) mixed solvents of ter-butanol; © 2001 Science Elsevier;

Un système simple et sélectif d'extraction par solvants a été développé en utilisant le dissolvant: mélange de ter de butanol (- BuOH), à savoir toluène / ter - BuOH, n - hexane / ter - BuOH, n - heptane / ter - BuOH et n - octane / ter - BuOH pour séparer Cr(VI) de Cr(III) après addition de CaCl₂ (5 M); la quantification a été réalisée par spectrophotomètre d'absorption atomique.

Détermination Du Chrome Hexavalent : Méthode Colorimétrique ; MA. 200 – Crhex 1.0 ; Centre D'expertise En Analyse Environnementale Du Québec ; Edition : 2001-04-24 ; Révision : 2006-09-20 ;

Pour les échantillons liquides, l'échantillon est filtré ; Pour les échantillons solides, une digestion alcaline est effectuée afin de dissoudre le chrome hexavalent.

Lors du dosage, le chrome hexavalent réagit avec le diphénylcarbazine pour former en milieu acide un complexe rose à violet dont l'absorbance à 540 nm est proportionnelle à la concentration du chrome hexavalent.

E.H. Borai, E.A. El-Sofany, A.S. Abdel-Halim; Speciation of hexavalent chromium in atmospheric particulate samples by selective extraction and ion chromatographic determination ; trends in analytical chemistry, vol. 21, no. 11, 2002;

La détection de Cr(VI) est basée sur la mesure colorimétrique d'absorbance à 520 nm par le détecteur variable d'UV/vis. L'élution a été exécuté par formation complexe de Cr(VI) avec de l'acide de pyridine-2-6-dicarboxylique (PDCA) suivi de la réaction de dérivatisation de l'effluent avec le 1,5 diphényles carbohydrazide (DPC).

Une amélioration d'extraction sélective de Cr(VI) a été effectuée en utilisant du carbonate / bicarbonate mélangé avec du tampon sulfate / phosphate / magnésium.

M.I.C. Monteiro, I.C.S. Fraga, A.V. Yallouz, N.M.M. de Oliveira, S.H. Ribeiro; Determination of total chromium traces in tannery effluents by electrothermal atomic absorption spectrometry, flame atomic absorption spectrometry and UV_/visible spectrophotometric methods; ; Talanta 58 (2002) 629_/633 ; © 2002 Science Elsevier;

Trois méthodes analytiques différentes qui comprennent la méthode du colorimétrique avec 1,5-diphénylcarbazine par spectrophotométrie UV-Visible, la spectrométrie d'absorption atomique à flamme (SAA) et four graphique pour le dosage le chrome total dans les effluents liquides des tanneries ont été étudiée.

Mustafa Soylak, Gokhan Onal; Determination of trace metals by atomic absorption spectrometry after coprecipitation with europium hydroxide; Journal of Hazardous Materials B137 (2006) 1130–1134; © 2002 Science Elsevier;

Une quantification de trace de chrome (III), Fer (III), Plomb (II) et manganèse(II) dans l'eau par spectrophotométrie d'absorption atomique, au préalable une coprecipitation avec l'hydroxyde de

l'euporium a été réalisée. La méthode développée a été employé avec succès pour analyse des matières agricoles et géologiques.

Athanasios S. Stasinakis, Nikolaos S. Thomaidis, Themistokles D. Lekkas; Speciation of chromium in wastewater and sludge by extraction with liquid anion exchanger Amberlite LA-2 and electrothermal atomic absorption spectrometry; Analytica Chimica Acta 478 (2003) 119–127; © 2002'Elsevier;

Une méthode simple pour la spéciation du chrome dans la boue d'épuration a été développée, utilisant une colonne d'échange anionique liquide Amberlite LA-2 (LAES); le dosage a été réalisé par spectrométrie par absorption atomique électrothermique (ET - AAS). Des échantillons ont été filtrés à l'aide d'un filtre de 0,45 µm et les espèces de chrome ont été déterminées directement par ET - AAS pour le chrome total, tandis que pour la détermination Cr(VI) du filtrat a été extrait au moyen de la colonne LAES à pH 6,4, dans la phase organique.

E. Leghouchi, E. Laib; Evaluation de la contamination de l'eau, des sédiments et des plantes par le chrome, effluent résiduaire de la tannerie de Jijel-Algérie; Laboratoire de Pharmacologie et de Phytochimie, Université de Jijel, Algérie ; 2003;

Les eaux usées des tanneries sont caractérisées par la présence d'une grande quantité des polluants organiques et inorganiques. Parmi les composés inorganiques présents dans les effluents résiduaires de la tannerie de Jijel (située dans le cours d'eau d'Oued Mouttas), le chrome. Ce dernier est utilisé dans le processus du tannage.

Afin d'évaluer la contamination causée par le chrome, des échantillons ont été prélevés à partir de l'eau, des sédiments et des plantes. Le dosage du chrome dans les échantillons a été mesuré par la spectrophotométrie d'absorption atomique dans la flamme (F-AAS) et par spectrométrie d'absorption atomique avec atomisation électrothermique (ET-AAS).

Détermination des métaux à l'état de trace dans les eaux naturelles : méthode automatisée par spectrophotométrie d'absorption atomique avec atomisation électrothermique; procédure adaptée au dosage en conditions propres ; MA. 203 – Mét. 4.0 ; édition : 2003-12-11 ;

Cette méthode sert à déterminer les métaux à l'état de trace ou d'ultra-trace dans les eaux souterraines, les eaux de surface, les eaux de précipitation et l'eau potable, notamment les métaux suivants : arsenic (As), cadmium (Cd), chrome (Cr), cuivre (Cu), nickel (Ni), plomb (Pb) et zinc (Zn).

Anne P. Vonderheide , Juris Meija , Katherine Tepperman , Alvaro Puga , Allan R. Pinhas , J. Christopher States , Joseph A. Caruso ; Retention of Cr(III) by high-performance chelation ion chromatography interfaced to inductively-coupled plasma mass spectrometric detection with collision cell , Journal of Chromatography A, 1024 (2004) 129–137;

La chromatographie à rendement élevé d'ion de chélation (HPCIC) a été utilisée pour maintenir le Cr (III) cationique sur un fléau d'échange anionique et par conséquent permet la séparation des deux formes les plus répandues de chrome, de Cr(III) et de Cr(VI).

Une phase mobile d'acide nitrique a été utilisée à pH = 1,5; en plus, l'acide 2,6-pyridinedicarboxylique a été employé à une concentration de 6 mM dans un effort d'élucider des mécanismes de conservation des additifs avec différentes caractéristiques structurales.

La spectrométrie de masse couplé l'ICP a été employée pour la détection de chrome, Une cellule de collision a été utilisée pour réduire des ions poly atomiques de chlorure qui peuvent interférer sur la détection de Cr(III), et une étude de limite de détection rapportée au ppb.

Jadwiga Chwastowska, Witold Skwara, Elżbieta Sterlińska, Leon Pszonicki; Speciation of chromium in mineral waters and salinas by solid-phase extraction and graphite furnace atomic absorption spectrometry; Talanta 66 (2005) 1345–1349; © 2004 Science Elsevier;

Une spéciation du chrome dans les eaux minérales et salines a été développée. Le Cr(VI) a été séparées du Cr(III) par extraction en phase solide avec APDC (pyrrolidine dithiocarbamate d'ammonium). Les complexes d'APDC a été adsorbée sur une résine de Diaion HP-2mg et élue avec l'acide nitrique concentré Le Cr(VI) a été déterminé par GF- AAS. Le chrome total a été déterminé par GF- AAS directement dans l'échantillon et la concentration Cr(III) a été calculée comme différence entre ces résultats.

Roland Karosi, Vasil Andruch , Jozsef Posta , Jozsef Balogh; Separation of chromium (VI) using complexation and its determination with GFAAS; Microchemical Journal 82 (2005) 61 – 65; © 2006 Science Elsevier;

En milieu acide et en présence des ions de chlorure 2-[2-(4-méthoxy-phénylamine)-vinyle]-1,3,3-triméthyl-3H-indolium, se forme un complexe chlorure avec Cr(VI) la séparation et l'extraction de Cr(VI) dans le toluène a été étudiée ainsi que les interférences du Ca, Mg, Na, K, Cr(III), Ni, Pb, Hg, Mn, Al, que Cu. Un spectromètre d'absorption atomique avec four graphite (GF-AAS) a été utilisé pour la détermination de Cr(VI).

Fadel Derradji, Nacer Kherici, Saadane Djorfi, Michèle Romeo, Raoul Caruba; Etude de l'influence de la pollution de l'oued Seybouse sur l'aquifère d'Annaba (Algérie Nord-orientale) par le chrome et le cuivre ; Nappes souterraines LA HOUILLE BLANCHE/N° 1- 2005;

Le but de cette étude, concentré principalement sur les caractéristiques hydro chimique de la plaine d'Annaba, est d'évaluer la qualité d'eaux souterraines de la couche aquifère profonde aussi bien que sa variation en temps et en espace. La deuxième approche est de déterminer l'importance de la pollution, en particulier en raison d'eau douce et saline due a sa proximité de l'eau de mer et l'exploitation intensive de la couche aquifère.

Des analyses Hydro chimique ont été exécutées dans 15 stations situées à Annaba (nord) à Bouchegouf (sud) dans Région du nord-est de l'Algérie. Les analyses se sont basées sur la détermination des concentrations en chrome et en en cuivre par absorption atomique, besoin biochimique en oxygène (DBO5) et l'oxygène dissous dans les mêmes eaux. Le prélèvement était effectué pendant la période d'inondation (avril 2002).

J.E. Silva, A.P. Paiva, D. Soares, A. Labrincha, F. Castro; Solvent extraction applied to the recovery of heavy metals from galvanic sludge ; Journal of Hazardous Materials B120 (2005) 113–118;

Dans cette étude, un traitement hydro métallurgique impliquant l'extraction par solvants et le rétablissement de quelques métaux lourds d'un épuisement d'acide sulfurique de la boue galvanique, en utilisant l'acide de di-(2-ethylhexyl)-phosphorique (D-HPA) et l'acide bis-(2,4,4-triméthylpentyl)-phosphinique (Cyanex 272), tous les deux dilués en kérosène, a été étudiés.

Le dosage a été réalisé par spectrométrie d'absorption atomique électrothermique.

Mustafa Tuzen, Mustafa Soylak; Chromium speciation in environmental samples by solid phase extraction on Chromosorb 108; Journal of Hazardous Materials B129 (2006) 266–273; © (2005) Elsevier;

Dans ce travail, on a proposé un système d'extraction, pour la spéciation du Cr(III) et Cr(VI). Le procédé basé sur l'adsorption de chrome(III) sur une résine de Chromosorb 108, comme chélate de dithizone. Après réduction de Cr(VI) a pH 2 et 4, les influences des paramètres analytiques comprenant pH du soluté, quantités de dithizone, type d'éluant ont été étudiées.

Luciano Almeida Pereira, Ilmair Amorim, Jos Bento Borba da Silva; Determination of cadmium, chromium and lead in marine sediment slurry samples by electrothermal atomic absorption spectrometry using permanent modifiers;; Talanta 68 (2006) 771–775; © 2005 Science Elsevier;

Une procédure pour la détermination de cadmium, chrome dans les sédiments marin a été développé par spectrométrie d'absorption atomique avec four graphite

1 g d'échantillon de sédiment a subi une digestion avec l'acide nitrique 3% et l'eau oxygène 10%, les meilleurs résultats ont été obtenus on utilisant l'iridium comme modificateur permanent de la pyrolyse optimal et une température d'atomisation de 400 et 1300°C, respectivement, avec des modificateurs (zirconium, ruthénium et les rhodiummo). Pour chrome, les conditions les plus sensibles obtenu avec zirconium comme modificateur avec une pyrolyse optimal et températures de l'atomisation de 1500 et 2500°C.

I.-Hsien Lee, Yi-Jing Wang, Jia-Ming Chern; Extraction kinetics of heavy metal-containing sludge; Journal of Hazardous Materials B123 (2005) 112–119; © 2005 Elsevier;

Afin d'enlever et de récupérer le cuivre, le zinc, le cadmium et le chrome dans les boues de traitement des eaux résiduaires industrielles (galvanoplastie); Le processus, la cinétique d'extraction de métaux lourds a été étudiée dans un réacteur en utilisant deux agents différents d'extraction (acide nitrique et citrique à 150 tr / mn) et le solide au rapport liquide (10 g/l). Les résultats expérimentaux ont prouvé que les taux d'extraction en métal ont augmenté avec la concentration acide, la température, mais diminué avec l'augmentation de la dimension particulière. L'acide nitrique s'est avéré plus efficace que l'acide citrique pour extraire les métaux lourds de la boue. Les énergies d'activation d'extraction obtenues en cet étude ont suggéré qu'un procédé physique de diffusion et un produit chimique le processus de réaction pourrait jouer des rôles importants dans le processus global d'extraction.

Aristidis N. Anthemidis, Salome-Juliette V. Koussoroplis; Determination of chromium(VI) and lead in water samples by on-line sorption préconcentration coupled with flame atomic absorption spectrometry using a PCTFE-beads packed column; Talanta 71 (2007) 1728–1733 ; © 2006 Science Elsevier;

L'usage de la colonne poly-chlorotrifluoroéthylène hydrophobique (PCTFE) pour la préconcentration des ions Pb(II) et du chrome (VI) complexée au préalable par l'ammonium dithiocarbamate pyrrolidine analysé par spectrométrie d'absorption atomique réalisé a des pH 1.0–1.6 pour Cr(VI) et 1.5–3.2 pour Pb(II) ions, ces derniers ont été élue avec un solvant organique l'isobutyl-méthylcétone

Áron Béni, Roland Karosi, József; Speciation of hexavalent chromium in waters by liquid–liquid extraction and GFAAS determination; Posta Department of Inorganic and Analytical Chemistry, University of Debrecen, Egyetem tér 1, H-4032, Debrecen, Hungary Microchemical Journal 85 (2007) 103–108; © 2006 Science Elsevier B.V;

Le chrome Cr(VI) peut être extrait dans l'éthyle acétate contrairement au chrome (III) restes dans une forme inchangée dans la phase aqueuse Les conditions optimales de Cr(III)–Cr(VI) séparation, aussi bien que le contenu du chrome de la phase de l'acétate de l'éthyle soit déterminé par spectrophotomètre d'absorption atomique avec four graphite.

ZuLiang Chen, Mallavarapu Megharaj, Ravendra Naidu; Speciation of chromium in waste water using ion chromatography inductively coupled plasma mass spectrometry; Talanta 72 (2007) 394–400;

La chromatographie ionique (IC) couplée à la spectrométrie de masse couplée au plasma (ICP – MS) a été utilisée pour déterminée la spéciation du chrome dans les échantillons environnementaux.

Premièrement, la stabilité du Cr (III) avec divers acides aminopolycarboxylique a été étudiée par spectrométrie de masse d'ionisation electrospray (MME – ESI). Les résultats ont prouvé que [Cr(EDTA)] était stable en solution. Deuxièmement, de diverses phases mobiles ont été examinées pour séparer l'espèce de chrome par IC pour éviter les interférences.

La séparation de [Cr(EDTA)] et Cr(VI) a été réalisé sur une nouvelle colonne d'échange anionique (G315/102) employant une phase mobile contenant 20mM (NH₄NO₃) et 10mM (NH₄H₂PO₄) à un pH 7.0. La détection limite du chrome est inferieur à 0.2 µg/L avec une injection directe d'échantillon.

Funda Armagan Aydin, Mustafa Soylak; A novel multi-element coprecipitation technique for separation and enrichment of metal ions in environmental samples; Talanta; 73 (2007) 134–141; © 2007 Science Elsevier;

Une technique de préconcentration et séparation des ions de métaux lourds dans les échantillons de l'environnement a été établie. La procédure est basé sur coprecipitation de l'or(III), bismuth(III), cobalt(II), chrome(III), fer(III), manganèse(II), nickel(II), plomb (II), thorium(IV) et l'uranium(VI) par Cu(II)–9-phényl-3-fluorone la concentration de métaux lourds a été déterminés par spectromètre d'absorption atomique a flamme, l'or, bismuth, uranium et thorium a été déterminé par spectromètre ICP.

Khakhathi L. Mandiwana; Rapid leaching of Cr (VI) in soil with Na₃PO₄ in the determination of hexavalent chromium by electrothermal atomic absorption spectrometry; Talanta (2007); © Elsevier2007;

Une méthode a été développé qui permet de lixivier sélectivement Cr(VI) dans les échantillons de sol avec 0,01 moles/ l Na₃PO₄, Le Cr(VI) lixivier a été alors mesuré par spectrométrie d'absorption atomique électrothermique.

Tomohiro Narukawa, Kenneth W. Riley, David H. French, Koichi Chiba; Speciation of chromium in Australian fly ash; Talanta 73 (2007) 178–184; Short communication; © 2007 Elsevier;

Les concentrations du chrome (III) et (VI) des cendres obtenues à partir de neuf centrales électriques à charbon Australien ont été déterminées. Cr(VI) était complètement lixivier par l'extraction avec la solution de 0.01m NaOH et la concentration a été déterminée par spectrométrie (ICP-AES).

Ces mesures analytiques ont été faites en utilisant une combinaison de la chromatographie ionique et de l'ICP-AES. L'éluant était HNO₃ 0,05 M.

Brahim Soudi, Dimitri Xanthoulis; Elaboration des fiches techniques des valeurs Limites des Rejets industriels : Peintures, vernis, laques et encres ; PROJET DE GESTION DES RESSOURCES EN EAU;

Elaboration des dossiers techniques relatifs aux valeurs limites des rejets industriels dans le Domaine Public Hydraulique Entre l'Organisation des Nations Unies pour l'Alimentation et l'Agriculture (FAO) Et la Direction de la Recherche et de la Planification de l'Eau (DRPE) MAROC

Cédric AUGUSTIN ; l'analyse des pollutions inorganiques par ICP, ICP/MS, AA et EA Terres, boues, sédiments et résidus solides; Méthodes d'analyse pour échantillons solides et aqueux provenant de sites pollués et de matériaux d'excavation; Édition 2005 ; Office fédéral de l'environnement, des forêts et du paysage OFEFP; Ginette Truchon et Maliheh Vazir i, Pierre Larivière; Portée et limites des données de surveillance de l'exposition des travailleurs œuvrant dans l'industrie de l'électrodéposition : mise à jour des connaissances; Services et expertises de laboratoire, IRSST;

Comparaison de méthodes d'analyse des traces Métalliques ETM et des hydrocarbures Aromatiques Polycycliques HAP sur les sols et les végétaux ; Centre d'études sur les réseaux, les transports, l'urbanisme et les constructions publiques CERTU.

IV - METHODES D'ANALYSES

IV.1 Spectromètre d'Absorption Atomique

Cette méthode physique d'analyse utilise la propriété qu'ont les atomes neutres d'absorber à une certaine longueur d'onde un quantum d'énergie à l'état de (ppm), et on utilise à cet effet en général des solutions sauf dans le cas des hydrures. (9)

IV 1 1 Appareillage

Le dispositif expérimental utilisé absorption atomique se compose :

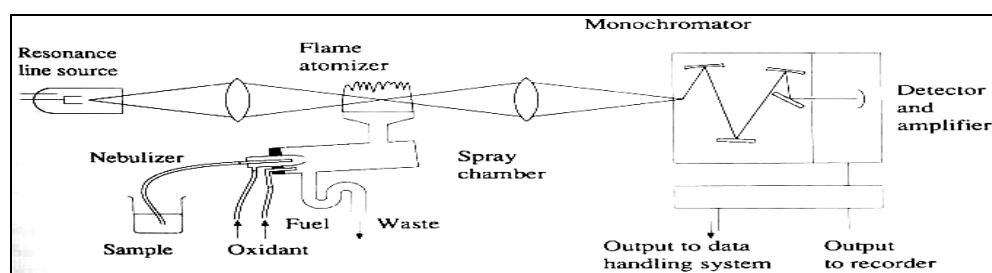


Figure 2 : Spectrophotomètre d'Absorption Atomique avec Flamme (36).

Le spectrophotomètre d'Absorption Atomique avec Flamme est constituée par :

- Source (lampe à cathode creuse) : émettant une raie de résonance du métal que l'on veut doser, dans le cas du Cr a 357,9 nm.
- Compartiment échantillon représenté par : Brûleur avec flamme;
- Monochromateur qui isole la raie de résonance à partir de la source ;
- Détecteur : photomultiplicateur d'électrons ;
- Dispositif pour traduire le signal en concentration.

Un spectromètre d’Absorption Atomique avec flamme de marque UNICAM SOOLAR 929 avec un système de correction ‘‘ lampe deutérium ‘‘ a été utilisé au cours de cette étude.

IV 2 Spectrophotomètre UV / Visible (3)

La technique de spectrophotométrie UV / Visible est basée sur la propriété de la matière, et plus particulièrement de certaines molécules, d’absorber certaines longueurs d’ondes du spectre UV-visible. Elle permet de réaliser des dosages grâce à la **loi de B er-Lambert** qui montre une relation de proportionnalité entre l’absorbance et la concentration, aussi bien qu’une étude structurale des complexes par l’étude des spectres d’absorption.

Le domaine de l’ultraviolet (UV) s’étale entre 10 et 400 nm mais la plupart des spectroscopes ont comme limites 190 à 400 nm. De plus, ces appareils permettent aussi d’accéder aux longueurs d’ondes visibles, entre 400 et 750 nm.

Deux grandeurs caractéristiques d’une molécule en spectroscopie UV-visible seront sa longueur d’onde d’absorption maximale (λ_{max}) et son coefficient d’absorption (ϵ_{max})   λ_{max} donné. **(10)**

Ces deux valeurs caractérisent un site de la molécule, site dont la structure possède l’aptitude à absorber les électrons UV ou visible. Ce site s’appelle un *chromophore*.

L’analyse du chrome Cr(VI) par spectroscopie UV / Vis est réalisée après réaction avec la 1,5 diphényl carbazide (DIPC), un sel, fortement coloré de carbazone et un ion chromeux Cr (II) se forme, ce complexe est extrêmement stable, due au transfert de l’électron du ‘‘ d^0 ‘‘ de la configuration du Cr (VI) ($3d^5 4s^1$) (Voir Fig: 3), dont l’intensité est proportionnelle à la concentration du chrome en jouant le rôle de molécule chromophore absorbant les électrons visible à 540 nm.**(11)**

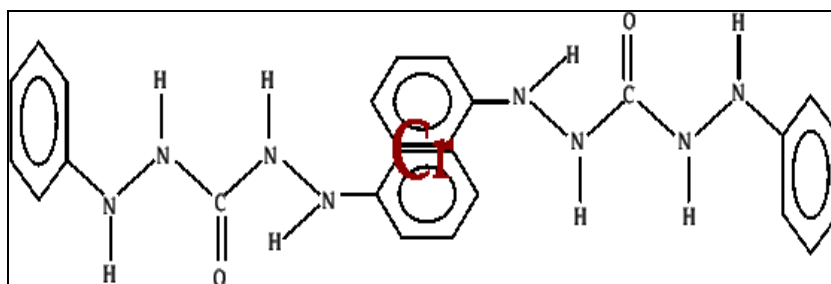


Figure 3 : Complexe formé entre le Cr et 1,5 diphényl carbazide (DIPC) par Diffraction – X **(11)**

IV 2 1 Appareillage

Le schéma de principe est le suivant

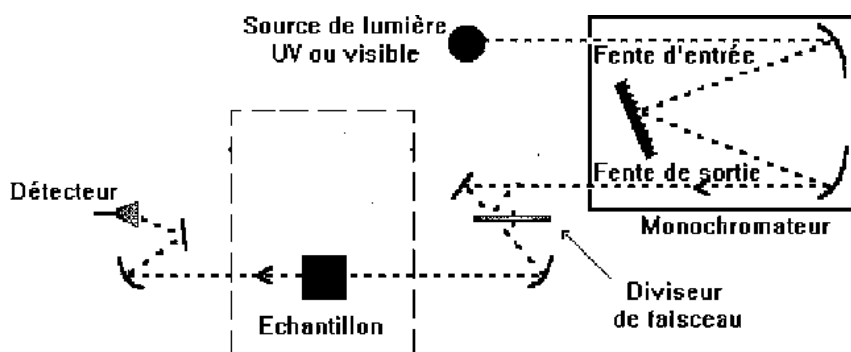


Figure 4 : spectrophotomètre UV –Vis Jasco V 570 LSE- 331

Le spectrophotomètre U.V / visible est constituée par :

- Source lumineuse : composé d'une lampe à décharge au deutérium utilisée dans le domaine de 190 à 400 nm avec un maximum d'émission à 652,1nm.
- Monochromateur : Composé principalement d'un système dispersif, d'une fente d'entrée et d'une fente de sortie ; sa fonction est de séparer les radiations de longueur d'onde différente et de sélectionner une longueur d'onde parmi le spectre du rayon incident.
- La cuve à échantillon : Elle contient soit l'échantillon soit la référence. La longueur de la cuve est définie (1, 2, 4 ou 5cm de trajet optique). Elle doit être transparente aux radiations d'étude. Par exemple en UV, les cuves sont en quartz, elles ne peuvent être ni en verre ni en plastique ; Sa largeur influe sur la densité optique (absorption) d'une manière linéaire comme le montre la loi de Beer-Lambert:

$$A \text{ ou } D = \epsilon C l$$

- Détecteur : Le détecteur est relié grâce à un convertisseur, à un microprocesseur, qui non seulement recueille toute la série de mesures, mais également, dans certains spectrophotomètre, conduit le pivotement du système optique (réseau ou prisme).

Au cour de cette étude un spectrophotomètre UV / Vis Jasco V 570 LSE- 331 a été utilisé.

MATERIELS

ET

METHODES

V MATERIEL ET METHODES

V I REACTIFS ET SOLUTIONS

Les produits chimiques suivants ont été utilisés:

- Acide Nitrique (HNO_3) 65%, pour analyse, Merck KGaA;
- Acide Chlorhydrique (HCL) 37%, ph pur, VWR international;
- Acide du sulfurique (H_2SO_4) 95 – 97 %, pour analyse, Merck KGaA;
- Solution de pH calibration (4,00; 7,00; 10,00), Nist Standard Référence Matériel, USA;
- Ethyle Acétate, ACS, ISO, Reag, ph eur, pour analyse;
- Isobutylméthyl Cétone (MIBK), $((\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{COCH}_3)$, pour analyse, Merck KGaA;
- Acétone pour analyse, Merck KGaA;
- Hydrogène peroxyde 30%, pour analyse, Merck KGaA;
- Ammonium hydroxyde, (NH_4OH), Qualigens, LR;
- Hydroxyl ammonium chlorure ($\text{NH}_2\text{OH}, \text{Cl}$), LABOSI;
- Sodium Azide (NaN_3), solution (1%), Sigma Ultra, 26628-22-8;
- Sodium Hydroxyde (NaOH) pastilles, Merck;
- Dichromate de potassium ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$), pour analyse, Merck KGaA;
- Permanganate de potassium (KMNO_4), Merck;
- Lanthane (III)-Chloride Heptahydraté 99%, pour analyse, Merck KGaA;
- 1,5-Diphényl carbazide ($\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O}$), pour analyse, Merck KGaA;
- Solution du dithiocarbamate de pyrrolidine d'ammonium (APDC) 1%, pour analyse, Merck KGaA;
- Nitrate d'ammonium, NH_4NO_3 , pour analyse, Merck KGaA;
- Carbonate de sodium: Na_2CO_3 (anhydre), pour analyse, Merck KGaA;
- Papier filtre plissée WATHMAN;
- Eau désionisée;
- Chlorure du calcium, (anhydre), pour analyse, Merck KGaA;
- Chlorure De Magnésium MgCl_2 (anhydre), pour analyse, Merck KGaA ;
- Solution tampon De Phosphate: K_2HPO_4 et KH_2PO_4 ;
- Solution standard de Zn 1,000 g Zn / l (0,5 mole / l dans HNO_3) UN 3264, Bernd Kraft GmbH;
- Solution standard de Cr 1,000 g Cr / l (0,5 mole / l) de $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ dans HNO_3 UN 3264, Bernd Kraft GmbH;
- Solution étalon de cadmium de 1,000 g Cd / l (0,5 mole / l dans HNO_3) UN 3264, Bernd Kraft GmbH;
- Solution étalon d'Aluminium de 1,000 g Al / l (0,5 mole / l dans HNO_3) UN 3264, Bernd Kraft GmbH;
- Solution étalon de Cuivre de 1,000 g Cu / l (0,5 mole / l dans HNO_3) UN 3264, Bernd Kraft GmbH;
- Solution étalon de Fer de 1,000 g Fe / l (0,5 mole / l dans HNO_3) UN 3264, Bernd Kraft GmbH;
- Solution étalon de Manganèse de 1,000 g Mn / l (0,5 mole / l dans HNO_3) UN 3264, Bernd Kraft GmbH;
- Solution étalon de Nickel de 1,000 g Ni / l (0,5 mole / l dans HNO_3) UN 3264, Bernd Kraft GmbH;
- Solution étalon de Plomb de 1,000 g Pb / l (0,5 mole / l dans HNO_3) UN 3264, Bernd Kraft GmbH;
- Nitrate d'ammonium, NH_4NO_3 (qualité ACS) (CAS n° 6484-52-2);

V 2 Matériel et Appareillage

- Micropipette Nichipet EXCENPX-1000 µl ;
- PH mètre Cyber Scan pH/Ion 551 ;
- Spectrophotomètre d’Absorption Atomique à flamme UNICAM SOLAAR 929;
- Spectrophotomètre UV-visible JASCO V-570;
- Plaque chauffante / agitateur magnétique BIBBY Stuart;
- Etuve THERMOSI SR 1000;
- Balance analytique METLER AE 200;
- Agitateur ultrasonique Bronson 1200;
- pH mètre et thermomètre portable PICCOLO ATC pH Meter, HANNA instruments;
- Désioniseur MEDICA ELGA 7L / H muni d’une lampe UV;
- Tamis en Nylon 1600 µm D200, 400 µm D200;

VI DISPOSITIFS ET METHODES ANALYTIQUES

L’intérêt des expérimentations mises en œuvre dans ce travail est de déterminé non seulement la teneur du chrome totale, dans les effluents et les sédiments, mais aussi sa spéciation.

La spéciation des métaux dans les phases aqueuses et solides est influencée par plusieurs paramètres: **(13)**

- Le pH: en général, un pH acide tend à solubiliser les métaux alors qu'un pH alcalin favorise leur adsorption;
- Les matières organiques: les matières organiques adsorbent les métaux et est synonyme de stabilité (non biodisponibilité);
- La concentration des ligands: plus la concentration des ligands inorganiques et organiques est élevé, plus le métal se lie à ce ligand et forme une espèce chimique populeuse;
- La force du lien ionique ou covalent: plus le lien métal-composé est fort, plus l'espèce chimique associée à ce composé sera stable;

Dans un premier temps une détermination des paramètres de pollution des effluents et des sédiments prélevés a été effectuée, afin d’acquérir des informations sur la charge de pollution de ces derniers et surtout les interférences qui peuvent se produire au cour de l’analyse proprement dite, deuxième temps un dosage du chrome total suivie de sa spéciation.

VI 1 Echantillonnage

La quantification des éléments à l’état de trace dans l’environnement n’est pas aisée, deux inconvénients majeurs se présentent, une fluctuation spatio-temporelles et la teneur en matière solubles pour les effluents, et une hétérogénéité à la fois granulométriques et concentration en matières organiques pour les sédiments. **(14)**

De plus la complexité, la multiplicité et la diversité des rejets, font qu'il est difficile de faire un choix judicieux des points de prélèvements. Toutefois, la reconnaissance du réseau de déversement des eaux usées des principaux unités industrielles classées polluantes du bassin ouest algérois (**voir annexe**) a permis d'opter pour dix points de prélèvements importants (voir tableau), et sont symbolisés sur la **figure (5)**.

Le choix du site a été motivé essentiellement par sa proximité de la route nationale menant vers les différentes localités, villes et secteurs de production.

Ces secteurs englobent un ensemble diversifié d'entreprises privées et d'état qui œuvrent dans la sidérurgie, la cimenterie, le papier, les plastiques l'agroalimentaire, etc....

Trois campagnes de prélèvements s'étalant du 26 janvier, 24 février et au 22 mars 2008 ont été effectuées.



Fig 5 : Carte du Réseau hydrographique du bassin Algérois (15)

Point de prélèvement	Codification
Oued Mazafran	P 1
Embouchure Oued Slama / Mazafran	P 2
Embouchure Oued Bougara / Mazafran	P 3
Embouchure Oued Larbaa / Mazafran	P 4
Maktaa Kheira	P 5
Oued Mazafran	P 6
Embouchure Oued Mazafran	P 7
Embouchure de l'égout centrale de Bousmail	P 8
Station d'épuration de Bousmail	P 9
Front de mer de Bousmail	P 10

Tableau 4 : Localisation des différents points de prélèvements.

VI 2 Prélèvement et conservation

Les échantillons représentatifs d'effluent et de sédiments ont été prélevés dans des sachets et bouteilles en polypropylène selon la norme ISO 5667 – Qualité de l'eau – Échantillonnage (février 1996), aucun agent requis de préservation n'a été additionnée.

Pour les sédiments, seuls ceux situés en surface (2 à 5 cm premiers centimètres) ont été récupérés manuellement à l'aide d'un carottier.

Les sédiments et les effluents ont été acheminés au laboratoire dans une glacière (à 4°C), et conservés à environ 4 °C. Pour les liquides, le délai de conservation entre le prélèvement et l'analyse ne doit pas excéder 24 heures. Pour les solides, le délai de conservation est de 30 jours. **(16)**

Les sédiments, après séchage à l'étuve à une température inférieure à 40°C sont tamisés pour éventuellement éliminer les débris grossiers ne faisant pas partie du sol. La fraction conservée pour l'analyse est celle inférieure à 2 mm puis broyé afin de favoriser la mise en solution des éléments à analyser et stockés à 4°C, à l'obscurité

Un sous-échantillon de sédiment a été préparé, tamisé pour passer une maille de 0,6 millimètres, a fait l'objet des analyses. **(17)**

VI 3 Détermination des paramètres de pollution

VI 3 1 Détermination de la Température

Il est important de connaître la température des effluents et des sédiments avec précision; en effet, celle-ci joue un rôle primordial dans la solubilité des sels, des gaz et de la dissociation des sels dissous et donc sur la conductivité électrique dans la détermination du pH. **(18)**

La température des effluents a été prélevée au niveau des sites de prélèvements.

VI 3 2 Détermination du Potentiel d'Hydrogène pH

Le pH caractérise l'acidité du milieu, il influe sur la forme des produits chimiques (spéciation), celle-ci précipite, peut être sous forme oxydée et ou réduites, co-précipite et s'adsorbe sur des composés minéraux et organiques

Le pH des effluents liquides a été réalisé à l'aide d'un pH portable in situ, contrairement aux sédiments, au niveau du laboratoire. **(19)**

VI 3 3 Humidité

Les échantillons de sédiments sont séchés à l'étuve à $105 \pm 5^{\circ}\text{C}$ jusqu'à masse constante, la teneur en eau de l'échantillon initial est exprimée par la différence entre le poids avant et après séchage. **(18)**

VI 3 4 Les Matières en Suspension

Les matières en Suspension (MES) rentrent systématiquement en compte dans un bilan de pollution, ils permettent de connaître la quantité de matière non dissoutes, quelles soient organiques ou minérales, présentes dans un échantillon.

L'analyse consiste à faire passer sur une membrane filtrante qui aura été préalablement pesée P1, une quantité connue d'effluent à analyser.

Après passage à l'étuve à 105°C , la membrane est à nouveau pesée P2. La différence entre P2 et P1 représentera la quantité de matières retenues sur la membrane filtrante, puis séchée dans une étuve; elles s'expriment en mg/l. **(18)**

VI 3 5 Demande chimique en oxygène (D C O)

Elle s'exprime en milligramme par litre (mg/l) d'oxygène et correspond effectivement à la quantité d'oxygène nécessaire pour oxyder dans des conditions opératoires définies, les matières organiques présentes dans un échantillon donné.

L'oxydation est réalisée ici par un réactif ayant un pouvoir d'oxydation puissant le permanganate de potassium à chaud en milieu acide. La quantité de réactif consommé pour l'oxydation des matières organiques présentes, rapportée en mg/l d'oxygène, correspond à la D C O. **(18)**

VI 4 Extractions, dosage et spéciation du chrome

VI 4 1 Mode opératoire

VI 4 1 1 Effluents liquides

Il est possible de doser le chrome sous plusieurs formes :

Le chrome dissous, il se retrouve dans la phase liquide du prélèvement d'eau qui est récupérée après filtration sur une membrane de porosité 0,45 µm.

Le chrome particulaire, se retrouve sur le filtre de porosité 0,45 µm, et il est dosé par attaque acide du filtre.

Le chrome total, est obtenu en faisant la somme des dosages du chrome dissous et du chrome particulaire.

Une analyse du chrome total, dissous et particulaire a été réalisée en procédant à une digestion appropriée de l'eau (à l'état brut) et après filtration par digestion acide (d'acide sulfurique et nitrique), au peroxyde d'hydrogène; et par solvant organique, après complexation, Le dosage a été effectué par spectrométrie d'absorption atomique.

Dans un deuxième temps une spéciation du chrome a été réalisée, après chélation et complexation en milieu basique par le 1,5-Diphényl carbazide, le dosage a été réalisée par spectrophotomètre UV / Visible.

Les protocoles d'extraction sont schématisés **les figures 6, 8 et 9**.

VI 4 1 2 Les sédiments

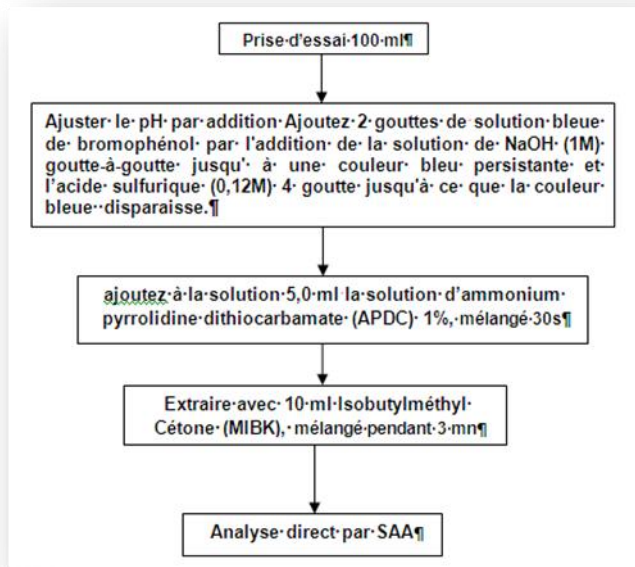
La méthode de solubilisation la plus utilisée est la minéralisation par attaques acides, Hydrogène peroxyde, chlorure de magnésium réalisée en milieu ouvert à chaud (150°C), elle utilise l'acide nitrique, l'eau de régale, ou par agitation mécanique à froid en présence d'un solvant d'extraction à pression atmosphérique et à température ambiante.

En 1987 LE Bureau Communautaire de Référence (BCR), après une inter-comparaison entre plusieurs laboratoires, a établie une procédure d'extraction: métaux présents dans la phase acide et dans l'eau; métaux présents dans la phase réductible et métaux présents dans la phase oxydable. **(13)**

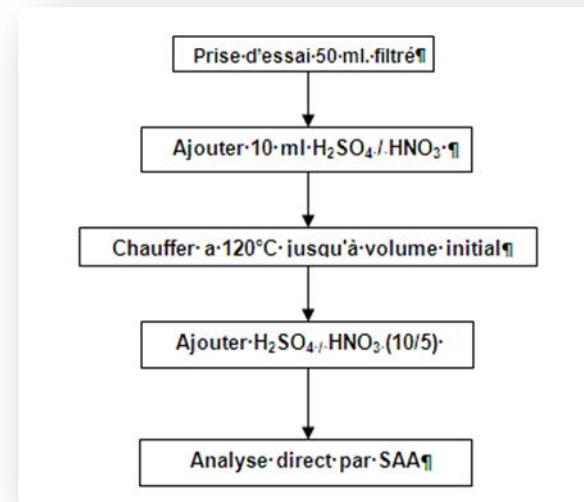
Le chrome hexavalent, divers réactifs et procédures d'extraction en milieu acide, basique ou complexant ont été décrits

Les protocoles d'extraction et d'analyses sont schématisés dans **les figures, 7, 8 et 9**.

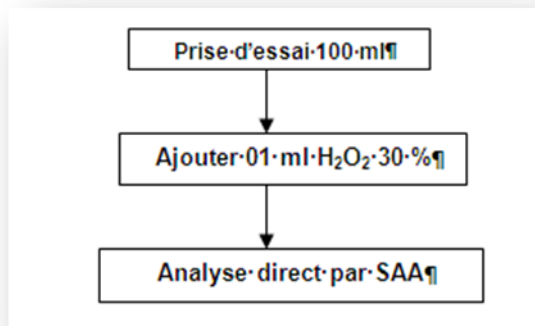
Fig. 6 : Protocoles d'analyses pour le dosage du chrome total par SAA dan les effluents liquides



(29)



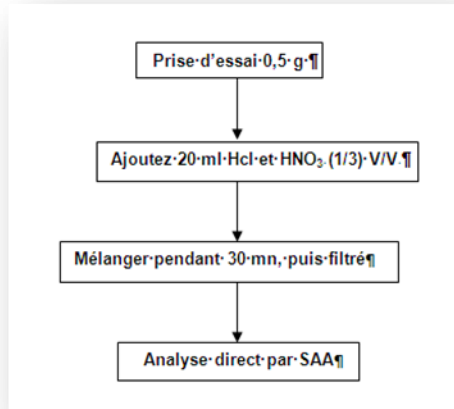
(21)



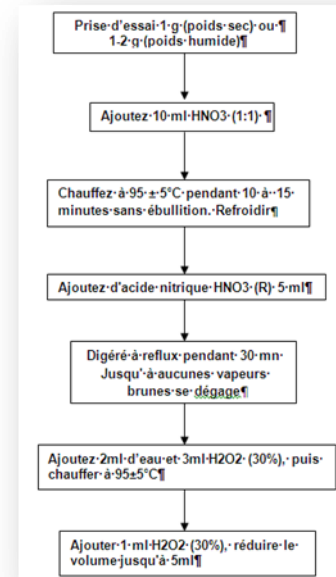
(32)

Remarque: effectuer le même traitement pour le blanc.

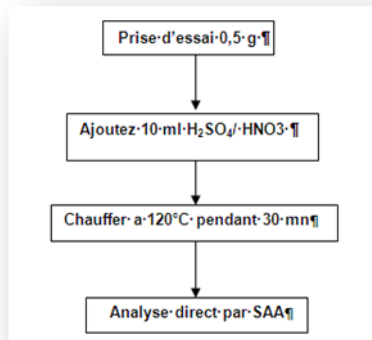
Fig. 7 : Protocoles d'analyses du chrome total par SAA dan les sédiments



(32)



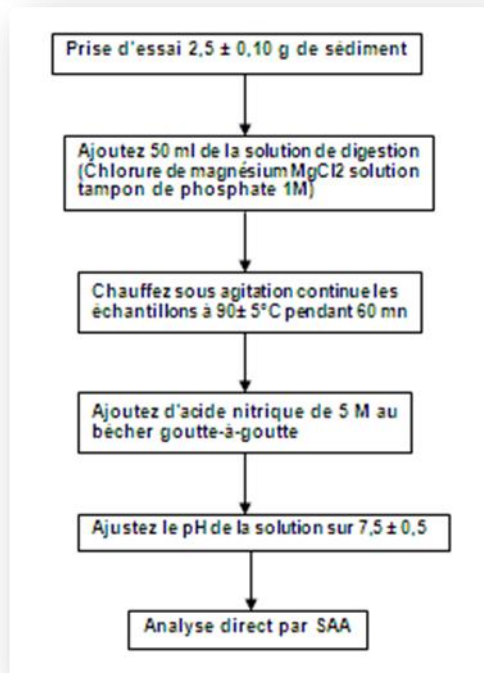
(22)



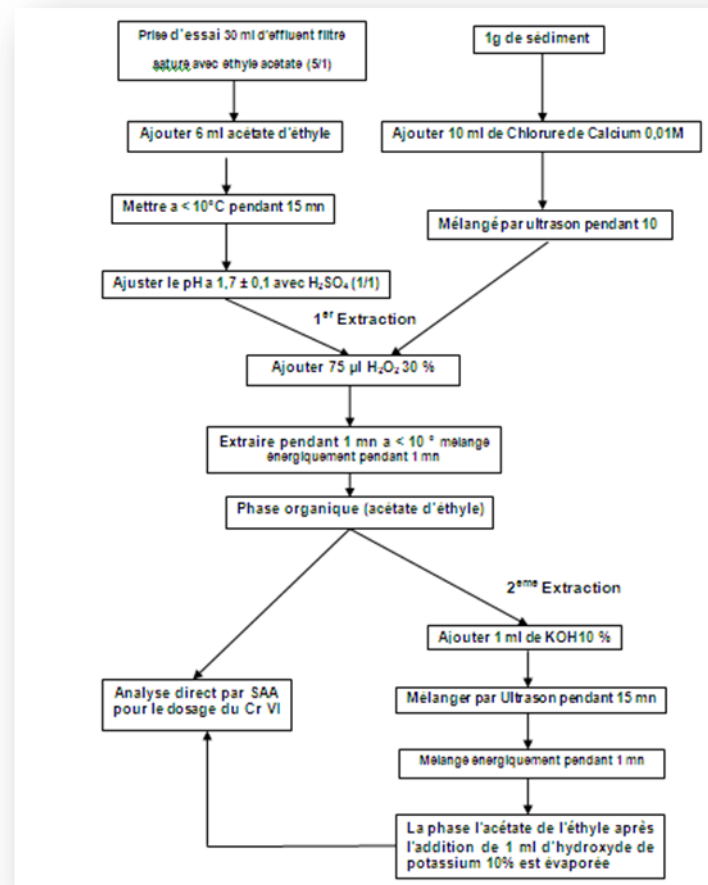
(27)

Remarque: effectuer le même traitement pour le blanc.

Fig. 8 : Protocoles d'analyses du chrome hexavalent Cr (VI) par SAA dans les effluents liquides et sédiments



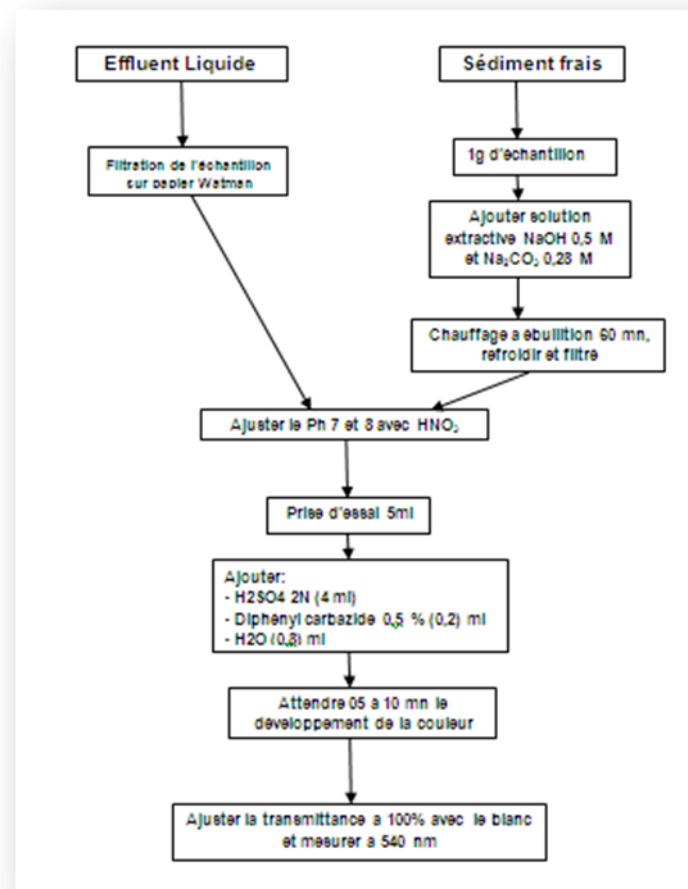
(23)



(32)

Remarque: effectuer le même traitement pour le blanc.

Fig. 9 : Protocoles d'analyses du chrome hexavalent Cr (VI) par UV / VIS dans les effluents liquides et sédiments



Remarque: effectuer le même traitement pour le blanc.

**RESULTATS
ET
DISCUSION**

VII Détermination des paramètres de pollution des effluents et les sédiments

Pour chaque paramètre étudié, nous avons tracé la courbe d'évolution de la moyenne des teneurs calculées sur les trois campagnes de prélèvement effectuées pour chaque point de prélèvements.

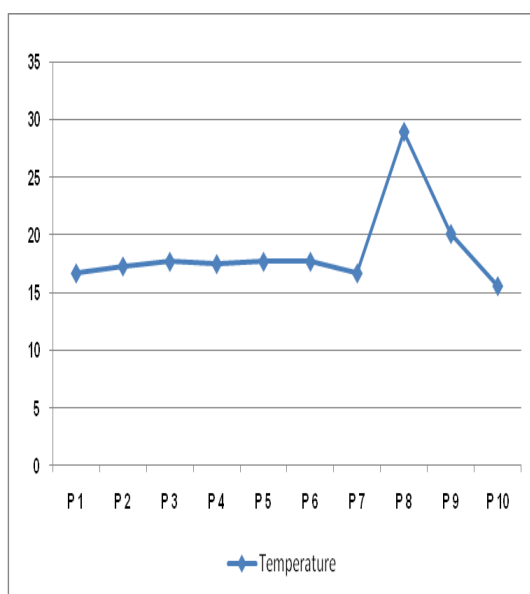


Figure 10 : Diagramme des températures moyennes des effluents prélevés

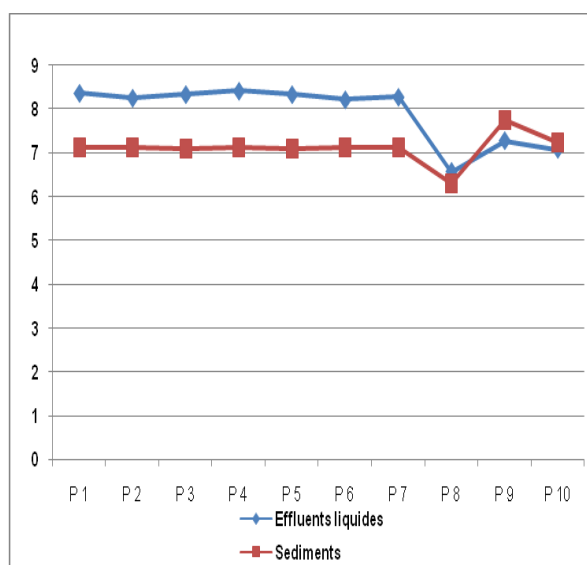


Figure 11: Moyenne du Potentiel d'hydrogène pH des effluents et sédiments

La température des effluents (**figure 10**), mis à part l'embouchure de l'égout centrale de Bousmail de 28,9°C (du aux rejets de l'unité industrielle TONIC), présentent une température moyenne de 17 °C qui peut s'expliquer par le faite que l'ensemble des prélèvements a été effectuées en période d'hiver.

Les pH des effluents et sédiments sont neutres à légèrement alcalins (**figure 11**). Ce caractère neutre à basique reflète bien la nature des sédiments, dominée par les terrains calcaires et argileux.

Les fluctuations du pH ne dépassent pas l'unité au cours des trois campagnes de prélèvement pour la majorité des points, ce qui rend compte du pouvoir tampon que présentent ces sédiments.

Ces deux paramètres sont conformes aux normes imposées par le décret exécutif n° 06-141 (4)

Les teneurs en matière en suspension total (MEST) pour les effluents (**Figure 12**) et matière organique (effluents et sédiments) (**Figure 13**) montrent que les effluents sont assez chargés en matières en suspension et matières organiques de même pour les sédiments dont la majeure partie est

RESULTATS ET DISCUSION

constituée de carbone organique, le maximum est observer au niveau du point 9 (égout centrale de Bousmail). Ce résultat peut s'explique par l'influence des eaux industrielles et agricoles chargées en matière organique. En effet, des fluctuations observées au niveau des points entre la période de crue et la période d'étéage sont probablement dues au lessivage important des sols par les eaux de pluies et par le retour des eaux d'irrigation des terrains agricoles environnante, riches en substances organiques et donc non conformes aux normes Décret exécutif n° 06-141. (4)

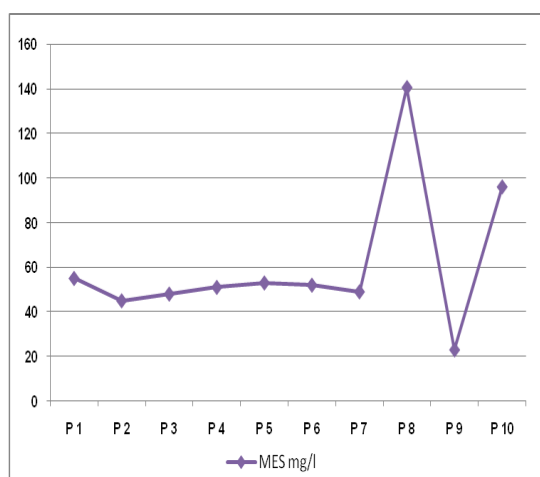


Figure 12: Diagramme moyennes des MEST des effluents

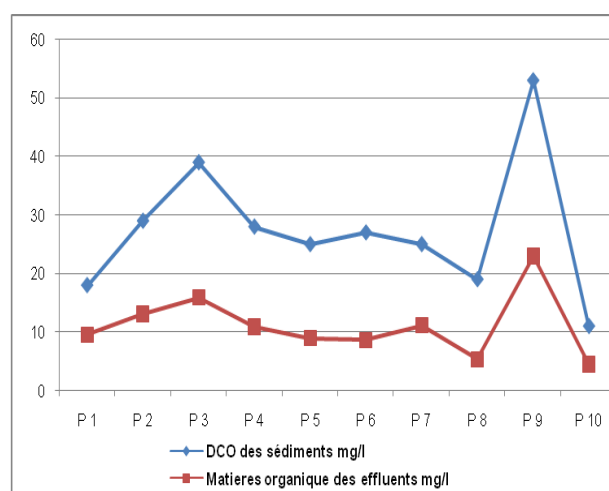


Figure 13 : Charge moyenne en matière organique des effluents et sédiments prélevé

Les résultats relatifs à la teneur en eau de sédiments étudiés montrent une fluidité importante de ces sédiments (une moyenne de 66%) (Figure 14). Les valeurs enregistrées montrent que ces sédiments sont constitués uniquement par la fraction fine (une moyenne supérieure à 80%)

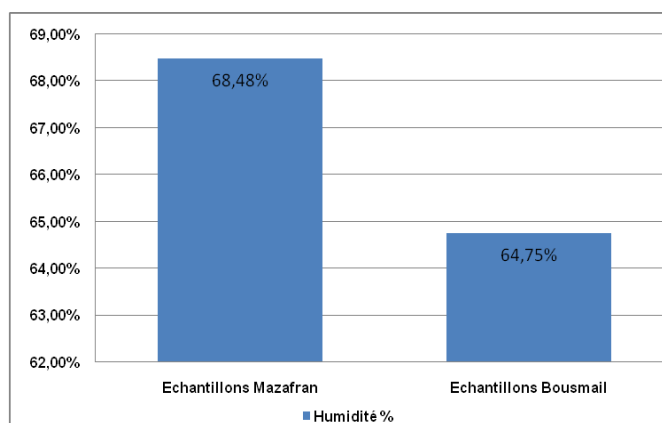


Figure 14 : Pourcentage moyen du taux d'humidité des sédiments

VII 1 Charge moyenne en métaux lourds des effluents liquides et sédiments

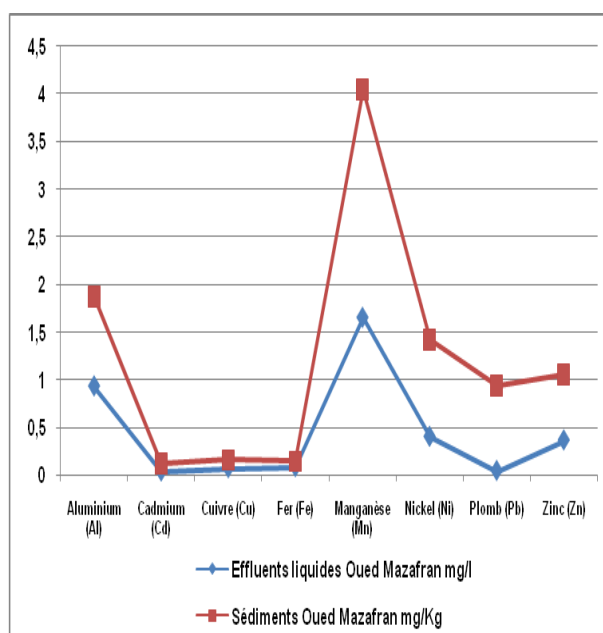


Figure 15: Charge moyenne en métaux lourds zone oued MAZAFRAN

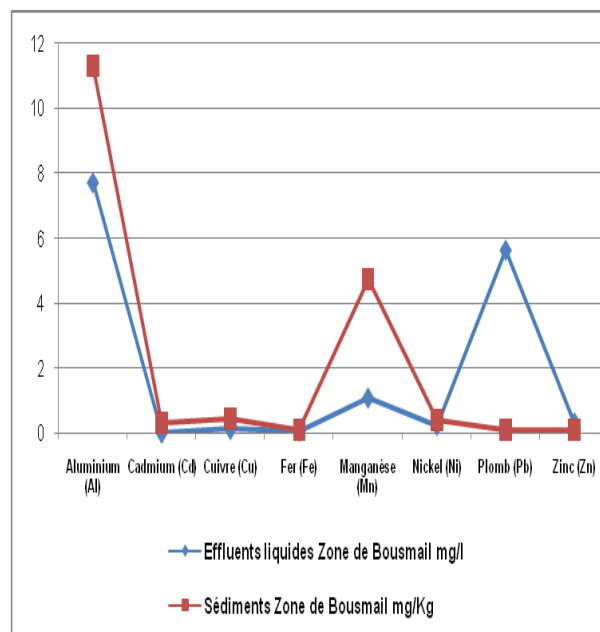


Figure 16: Charge moyenne en métaux lourds zone BOUSMAIL

Les différents résultats obtenus pour les métaux lourds, en application au Décret exécutif N° 06-141 du 19 avril 2006 (4), permettent de remarquer que les teneurs en Manganèse pour les effluents, Nickel et Plomb pour les sédiments de l’oued MAZAFRAN et l’Aluminium, Plomb pour les effluents et Aluminium, Cadmium, Manganèse et plomb pour les sédiments, sont importantes sur la zone influencée par les rejets P2, P5 et P9.

La comparaison des teneurs en métaux étudiés durant la période d’étude permet de mettre en exergue l’ampleur de la pollution métallique causée par des rejets Industrielles, domestiques et le lessivage agricole.

VIII RESULTATS

VIII 1 Spectrophotomètre d’Absorption Atomique

VIII 1 1 Performance de la méthode

La validation d’une méthode analytique recouvre plusieurs critères de qualité qui peuvent être classés en critères fonctionnels (sensibilité, sélectivité, spécificité) et en critères statistiques (linéarité, limites de détection et de quantification, reproductibilité et justesse)

Au préalable ; en relation étroite avec la validation et permettant de garantir la fiabilité des résultats; l’ancienneté du spectromètre d’absorption atomique et son système de correction (lampe deutérium) nous a poussé à réaliser un essai de qualification ‘‘ INTERNE’’ de l’instrument avant analyse suivant une procédure de qualification donnée par le guide d’Assurance Qualité et de Traçabilité; Procédure de Qualification Instrumentale: Contrôle des Performances de Spectrophotomètres d’Absorption Atomique (33); pour cela une solution certifiée de zinc Zn 1,000 g Zn / l (0,5 mole / l dans HNO₃) UN 3264, Bernd Kraft GmbH, a été utilisée comme étalon avec un débit de gaz Air / Acétylène (1 / 2) litre/ mn.

	Résultats	Normes (33)
Vérification du Calage du Monochromateur (33)	longueur d’onde de 213,9 nm : Absorbance: A0 = 0.030 ± 1 une longueur d’onde de 213,4 nm : Absorbance: A1 = 0.027 ± 1	A1 < A0
Vérification de la stabilité de la lecture (33)	DSR % = 0,21 %	l’écart-type relatif DSR % > 0,20%
Vérification de la linéarité de la réponse (33)	R² = 1,005 L’ordonnée à l’ origine (Y) = 0.01	- La pente de la droite de régression doit se situer entre 0,995 < R² > 1,005; - L’ordonnée a l’origine (Y) < 0,01.

Tableau 5 : Résultats de la qualification du spectromètre d’Absorption Atomique

On peut remarquer que le calage du monochromateur répond aux prescriptions du constructeur, contrairement à la stabilité de la lecture et la linéarité de la réponse qui sont aux limites supérieures prescrites.

VIII 1 1 2 Sensibilité

La sensibilité d'une méthode est son aptitude à détecter et ou à mesurer avec précision de faibles quantités d'éléments

Elle est exprimée par 2 grandeurs, la limite de détection (**LOD**) qui est la plus faible concentration détectée avec certitude et la limite de quantification (**LOQ**) qui est la concentration la plus faible mesurable (**34**), (**35**).

Selon le Bureau de Référence de la Commission Européenne (BCR), elle est évaluée à 3 fois l'écart type σ sur le blanc de la méthode, celui-ci intègre toute la procédure, depuis l'extraction jusqu'à l'analyse finale est donnée par la formule suivante :

$$\text{LOD} = 3 \times \sigma \times V/P$$

Avec: V : volume final et P : Prise d'essai

Et la limite de quantification (**LOQ**) égal à 10 fois l'écart type σ sur le blanc de la méthode est donnée par la formule suivante :

$$\text{LOQ} = 10 \times \sigma \times V/P$$

Résultats :

limite de détection de l'instrument (LOD)	0,018 mg/l
la limite de quantification LOQ	0,0461 mg/l

Tableau 6 : Résultats de la limite de détection (LOD) et la limite de quantification (LOQ) du spectrophotomètre d'Absorption Atomique

La limite de quantification est conforme a la limite de quantification donnée par le SOLAAR 939/959 on Line Cook book pour une analyse du chrome par Flamme (Protoxyde d'Azote/Acétylène) qui est de 0,05 mg/l.

VIII 1 1 3 Linéarité

Cinq solutions de chrome a des concentrations de 0,2; 0,5; 1; 2 et 4 mg / l préparé a partir d'une solution de standard certifiée de Cr 1,000 g Cr / l (0,5 mole / l) de $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ dans HNO_3 UN 3264, Bernd Kraft GmbH dans l'eau désionisée sont introduites chacune à au moins de cinq reprises dans le dispositif d'analyse.

On trace la courbe d'étalonnage à partir de chacune des absorbances obtenues on calcule :

- ✓ la droite de régression obtenue;
- ✓ La pente de la droite de régression;
- ✓ L'ordonnée à l' origine (Y);

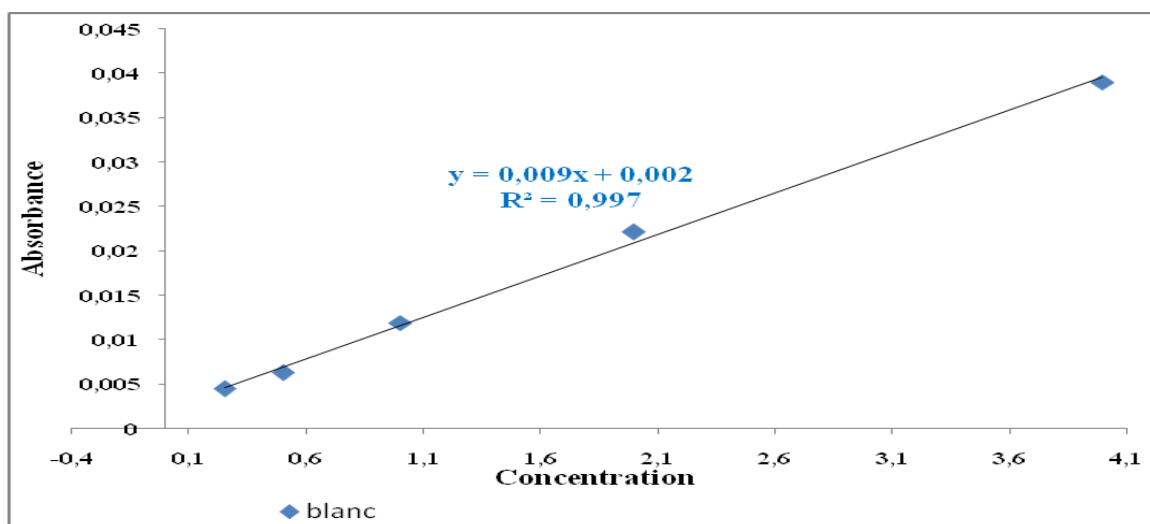


Figure 17 : Courbe d'étalonnage du Chrome en milieu simple (Eau Désionisée) par Spectrométrie d'Absorption Atomique.

Equations de régression linéaire	Coefficient de corrélation (R ²)
$Y = 0,009 x + 0,002$	$R^2 = 0,997$

Tableau 7 : Equations de régression linéaire et Coefficient de corrélation du spectrophotomètre d’Absorption Atomique, en milieu simple (Eau Désionisée).

On remarque que la linéarité est bonne avec un coefficient de corrélation (R²) de l’ordre de **0,997**.

VIII 2 Spectrophotomètre Ultraviolet / Visible

VIII 2 1 Sensibilité

Exprimée par les deux grandeurs, la limite de détection (**LOD**) et la limite de quantification (**LOQ**). (34, 35)

Résultats :

limite de détection de l'instrument (LOD)	0,007 mg/l
la limite de quantification (LOQ)	0,023 mg/l

Tableau 8 : Résultats de la limite de détection (LOD) et la limite de quantification (LOQ) du spectrophotomètre UV / Visible

D’après (26) la limite de détection pour les échantillons liquides, est de 0,005 mg/l Cr (VI) et de 3 mg/kg Cr (VI) pour les échantillons solides; et la limite de quantification pour les échantillons liquides, est de 0,017 mg/l Cr (VI), et de 11 mg/kg Cr (VI) pour les échantillons solides

VIII 2 2 Linéarité

Cinq solution de chrome a des concentrations de 0,2; 0,5; 0,8; 1 et 2 mg / l sont préparées a partir du dichromate de potassium (K₂Cr₂O₇) dans l’eau désionisée, les dilutions ont été réalisées par pesée et sont introduites chacune à au moins cinq reprises dans le dispositif d’analyse.

On trace la courbe d’étalonnage à partir de chacune des absorbances obtenues

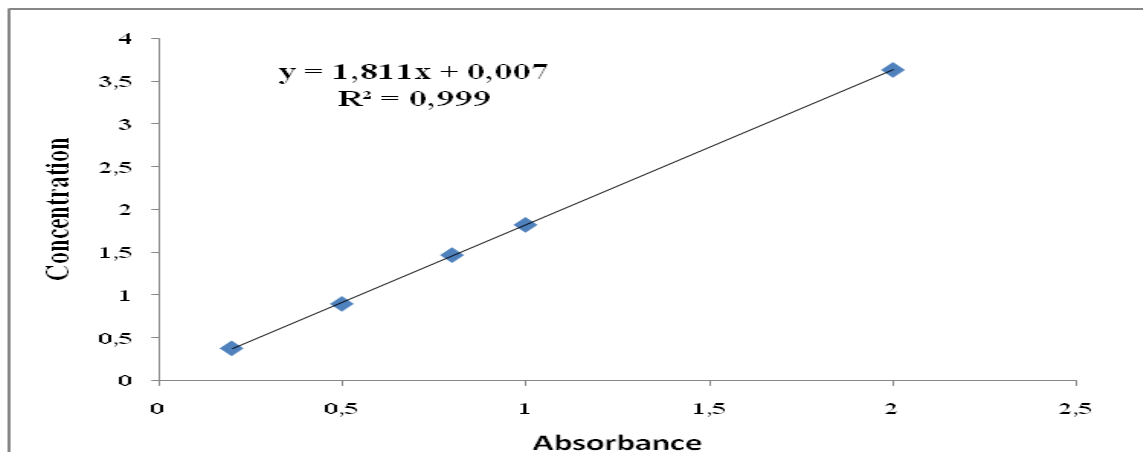


Figure 18 : Courbe d'étalonnage du Chrome en milieu simple (Eau Désionisée) par Spectrophotomètre UV / Visible.

Equations de régression linéaire	Coefficient de corrélation (R ²)
$Y = 1,811 x + 0,007$	$R^2 = 0,999$

Tableau 9 : Equations de régression linéaire et Coefficient de corrélation du Spectrophotomètre UV / Visible.

On remarque que la linéarité de la méthode est bonne avec un coefficient de corrélation (R²) égal à **0,999**.

VIII 3 SEDIMENTS

Trois procédures d'extraction pour le dosage du Chrome Total à savoir (22), (32) et (27) ont été utilisées et ont donné les résultats suivants :

	(32) mg/Kg	(29) mg/ Kg	(27) mg/ Kg
P1	2,294	2,746	3,545
P2	1,078	2,903	4,031
P3	0,692	2,654	3,446
P4	2,623	2,25	3,596
P5	1,58	2,155	3,097
P6	0,663	1,472	2,047
P7	0,903	2,21	2,843
P8	1,123	0,23	0,219
P9	0,672	0,134	0,116
P10	0,307	0,119	0,109

Tableau 10 : Résultats des dosages du chrome total par les techniques (22), (32) et (27).

VIII 3 1 Performance de la méthode pour le Chrome Total.

VIII 3 1 1 Linéarité des courbes étalons de (22), (32) et (27).

Cinq solutions de chrome à des concentrations de 0,25; 0,5; 1; 2 et 4 mg / l préparées à partir d'une solution de standard certifiée de Cr 1,000 g Cr / l (0,5 mole / l) de Cr(NO₃)₃ dans HNO₃ UN 3264, Bernd Kraft GmbH dans l'eau désionisée ayant subi les procédures (22), (32) et (27), depuis l'extraction jusqu'à l'analyse finale sont introduites chacune à cinq reprises dans le dispositif d'analyse et ont donné les résultats suivants :

Les courbes correspondantes sont présentées respectivement dans la (figure 15), les équations de régression linéaire ainsi que les coefficients de corrélation (**R²**) sont présentés dans le (tableau N 11).

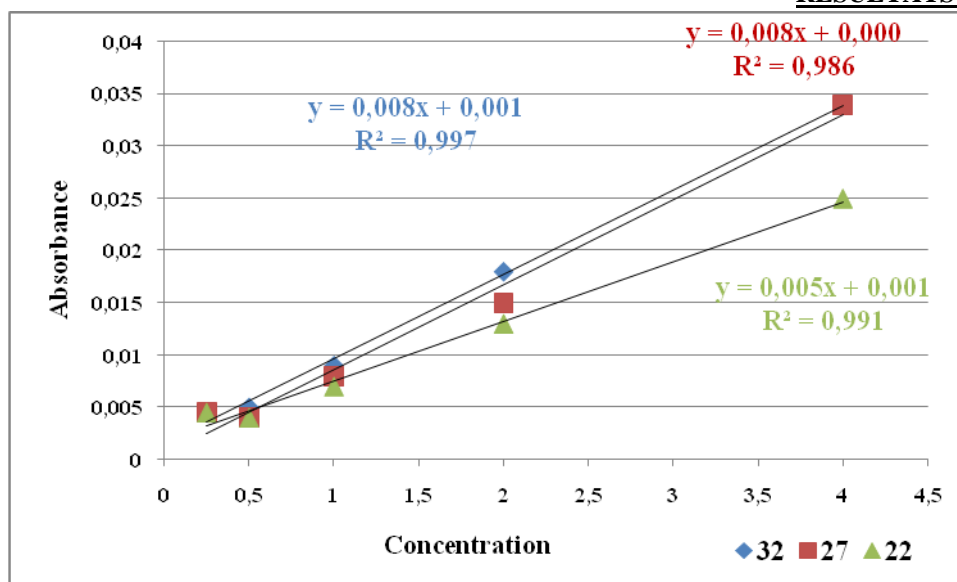


Figure 19 : Courbe d'étalonnage du Chrome ayant subi les procédures (27), (32) et (22) en milieu simple (Eau Désionisée) par Spectrométrie d'Absorption Atomique.

	Equations de régression linéaire	Coefficient de corrélation (R ²)
(32)	Y = 0,008 x + 0,001	R² = 0,997
(22)	Y = 0,005 x + 0,001	R² = 0,991
(27)	Y = 0,008 x + 0,000	R² = 0,986

Tableau 11 : Equations de régression linéaire et coefficient de corrélation (R²) pour les concentrations allant de 0,25 à 4 mg / l.

Les résultats obtenus montrent, une bonne linéarité des trois méthodes d'extraction avec une diminution du coefficient de corrélation (R²), La pente de la droite de régression de (32) et (27) sont en deçà des limites de coefficient de régression normalisé pour le spectrophotomètre d'absorption atomique de 0,995 < R² > 1,005 (33).

VIII 3 1 2 Précision des techniques (22), (32) et (27).

Elle est définie par deux paramètres, la reproductibilité et la justesse.

VIII 3 1 2 1 Reproductibilité

La reproductibilité d'une méthode est son aptitude à fournir toujours le même résultat pour un même échantillon est exprimée par le coefficient de variation pour un même échantillon et égale à :

Coefficient de variation = écart type de la concentration / moyenne de la concentration

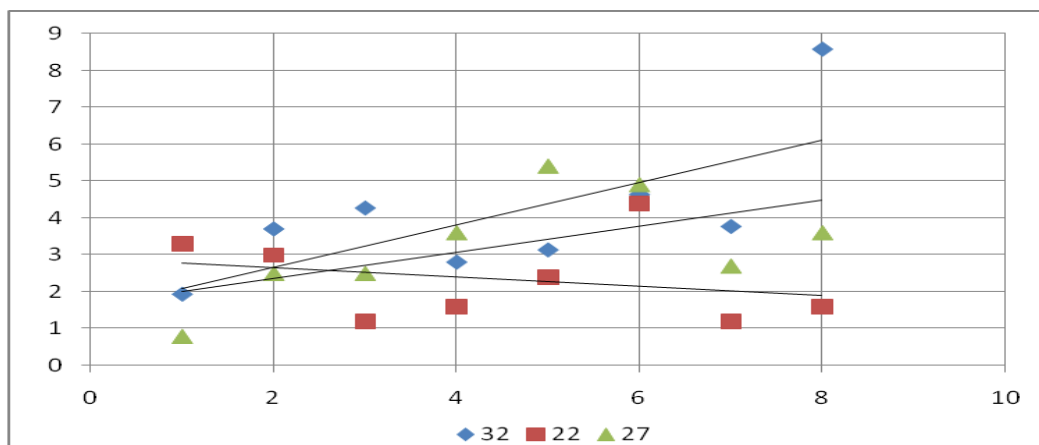


Figure 20: Coefficient de variation des procédures (22), (32) et (27).

Les coefficient de variation varient de 1,9 à 8,56 % pour (32), de 1,2 à 4,4 % (22) et de 0,8 à 5,4 % (27), on observe une variation du coefficient de variation inférieure au seuil analytique d'analyse par SAA.

VIII 3 1 2 2 Justesse des procédures (22), (32) et (27).

La justesse d'une méthode est son aptitude à mesurer correctement la valeur de l'échantillon.

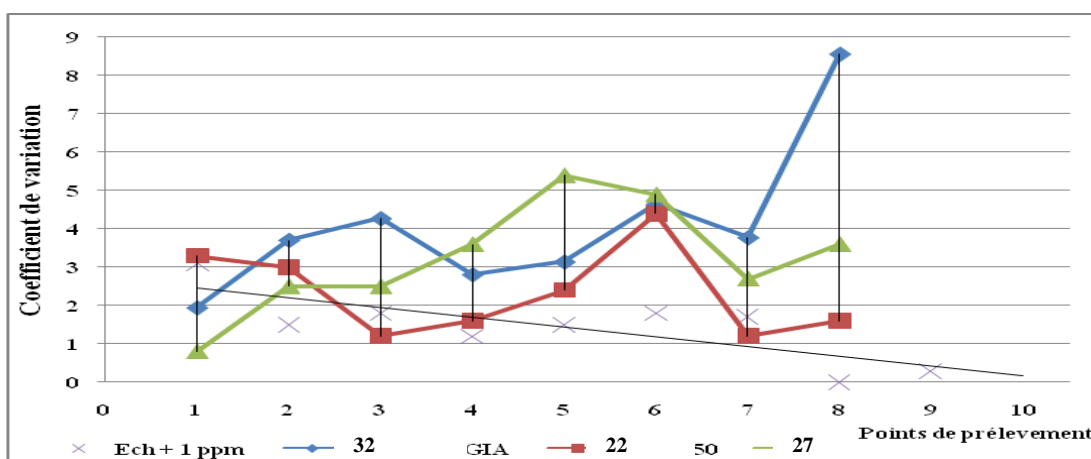


Figure 21 : Justesse des procédures (22), (32) et (27) par rapport a un échantillon témoin chargé avec une concentration 1 ppm.

D'après les résultats obtenus la méthode (22) contrairement aux autres méthodes (32) et (27) est plus précise par rapport la série de standard certifié.

VIII 3 2 Performance de la méthode pour le Chrome hexavalent (Cr VI) par SAA

Deux procédures d'extraction à savoir (23) et (28) ont été utilisées et du dichromate de potassium ($K_2Cr_2O_7$) comme étalon.

Les résultats obtenus sont les suivants :

	(23) mg / Kg	(28) mg / Kg
P1	0,278	0,039
P2	0,136	0,017
P3	0,106	0,042
P4	0,103	0,077
P5	0,160	0,063
P6	0,282	0,13
P7	0,358	0,172
P8	0,436	0,092
P9	0,191	0,172
P10	0,163	0,145

Tableau 12 : Résultats des dosages du chrome hexavalent Cr (VI) par les techniques (23) et (28).

VIII 3 2 1 Linéarité des courbes étalons de (23) et (28).

Cinq solutions de chrome a des concentrations de 0,25; 0,5; 1; 2; 4 mg / l préparé a partir d'une solution de Dichromate de potassium ($K_2Cr_2O_7$) dans l'eau désionisée ayant subi la procédure (23) et (29), depuis l'extraction jusqu'à l'analyse finale sont introduites chacune à de cinq reprises dans le dispositif d'analyse et ont données les résultats suivant :

Les courbes correspondantes sont présentées respectivement dans la **figure 22**, les équations de régression linéaire ainsi que les coefficients de corrélation (R^2) sont présentés dans le tableau 13.

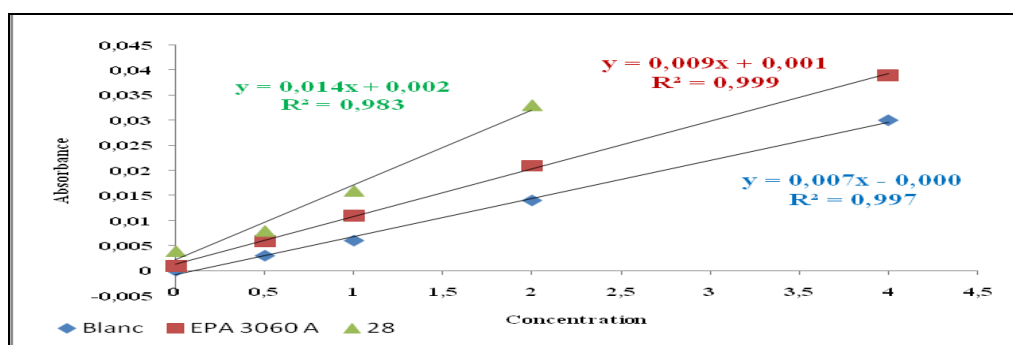


Figure 22 : Courbe d'étalonnage du Chrome obtenus selon les procédures (23) et (28) en milieu simple (Eau Désionisée) par Spectrométrie d'Absorption Atomique.

	Equations de régression linéaire	Coefficient de corrélation (R ²)
Blanc	Y = 0,007 x + 0,000	R² = 0,997
23	Y = 0,009 x + 0,001	R² = 0,999
28	Y = 0,014 x + 0,002	R² = 0,983

Tableau 13 : Equations de régression linéaire et coefficient de corrélation (R²) pour les concentrations allant de 0,25 à 4 mg / l.

Des résultats obtenus une bonne linéarité des deux méthodes d'extraction est observé avec un coefficient de corrélation (R²) maximal pour (23) qui est de 0,999.

VIII 3 2 2 Précision des techniques (23) et (28).

VIII 3 2 2 1 Reproductibilité

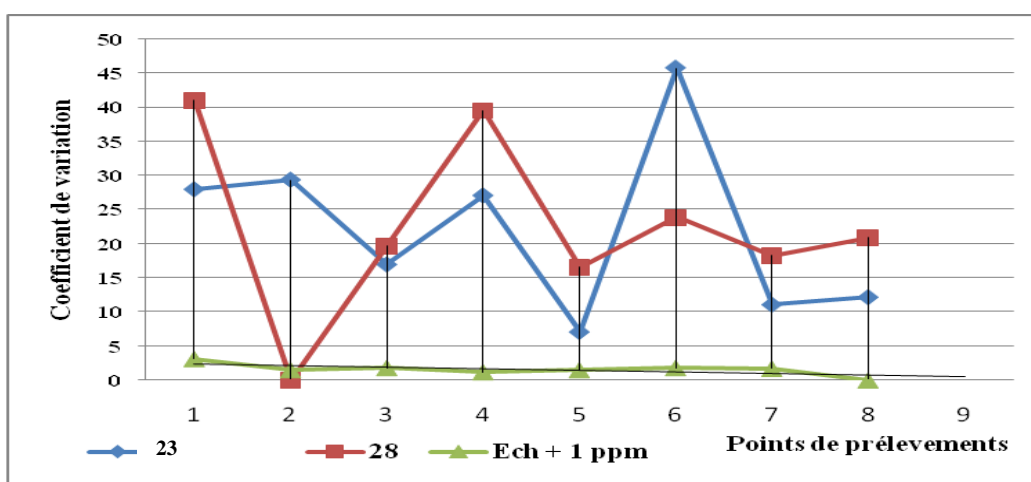


Figure 23 : Coefficient de variation des procédures (23) et (28).par rapport a un échantillon témoin chargé avec une concentration 1 ppm.

Les coefficient de variation varient de 12,2 à 100 % pour (28) et de 16,6 à 100 % (23), on observe que pour les deux techniques est nettement supérieures par rapport au témoin contaminate avec 1mg de Cr / litre, avec une moyenne de 25,7 %, marquant sa faible reproductibilité.

Ces résultats peuvent être expliqués par la charge en acides minéraux additionnée lors du traitement des échantillons et les électrolytes contenus dans les échantillons d'origine.

VIII 3 2 2 2 Justesse des procédures (23) et (28).

La justesse d'une méthode est son aptitude à mesurer correctement la valeur de l'échantillon.

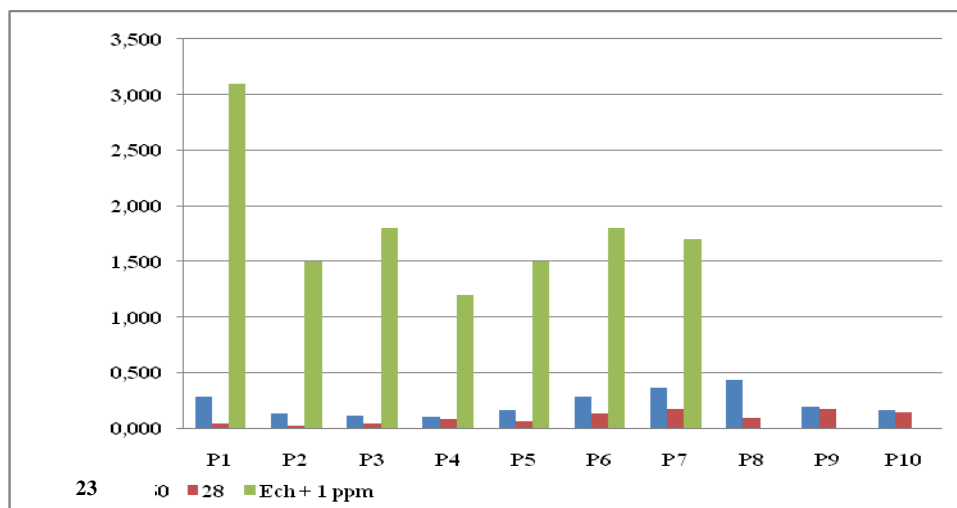


Figure 24 : Justesse des procédures (23) et (28) par rapport à un échantillon témoin chargé avec une concentration 1 ppm.

D'après les résultats obtenues la précision par rapport une série de standard certifié est très faible.

On peut conclure que pour le dosage du chrome Hexavalent par Spectrophotomètres d'Absorption Atomique présente une faible reproductibilité et précision qu'on peut attribuer d'une part à l'effet de la matrice et la digestion alcaline par addition de calcium, chlorure et de l'acétate d'éthyle lors du processus d'extraction

VIII 4 Effluents liquide

Trois procédures d'extraction pour le dosage du Chrome Total par SAA à savoir (21), (32) et (29) ont été utilisées pour les effluents bruts et filtrés et ont donné les résultats suivants :

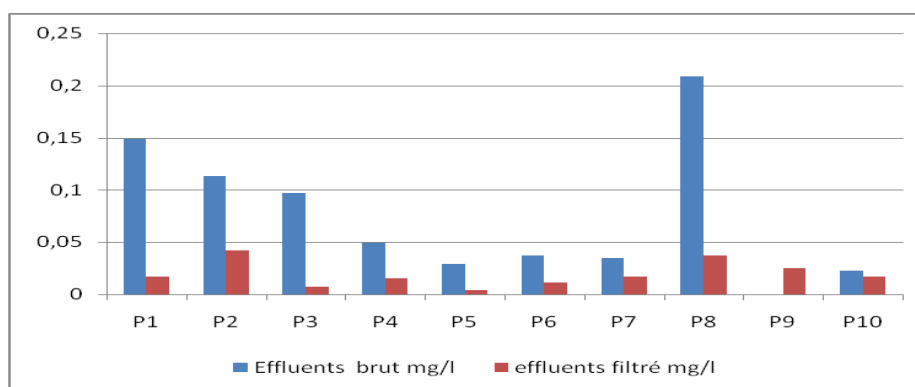


Figure 21 : Concentration du chrome totale dans les effluents bruts et filtrés

On peut observer que la quantité du chrome particulaire est majoritaire dans les différents échantillons, de plus effet de la matrice à diminuer considérablement lors de la filtration, ce dernier va de paire avec les résultats obtenues lors du dosage de la matière en suspension et la matière organique.

VIII 4 1 Performance de la méthode pour le Chrome Total

VIII 4 1 1 Linéarité des courbes étalons de (21), (32) et (29).

Cinq solution de chrome a des concentrations de 0,25; 0,5; 1; 2 et 4 mg / l préparé a partir d'une solution de référence de chrome dans l'eau désionisée ayant subi les procédures (21), (32) et (29), depuis l'extraction jusqu'à l'analyse finale sont introduites chacune à au moins de cinq reprises dans le dispositif d'analyse et ont données les résultats suivant :

Les courbes correspondantes sont présentées respectivement dans la **figure 22**, les équations de régression linéaire ainsi que les coefficients de corrélation (R^2) sont présentés dans le tableau 14.

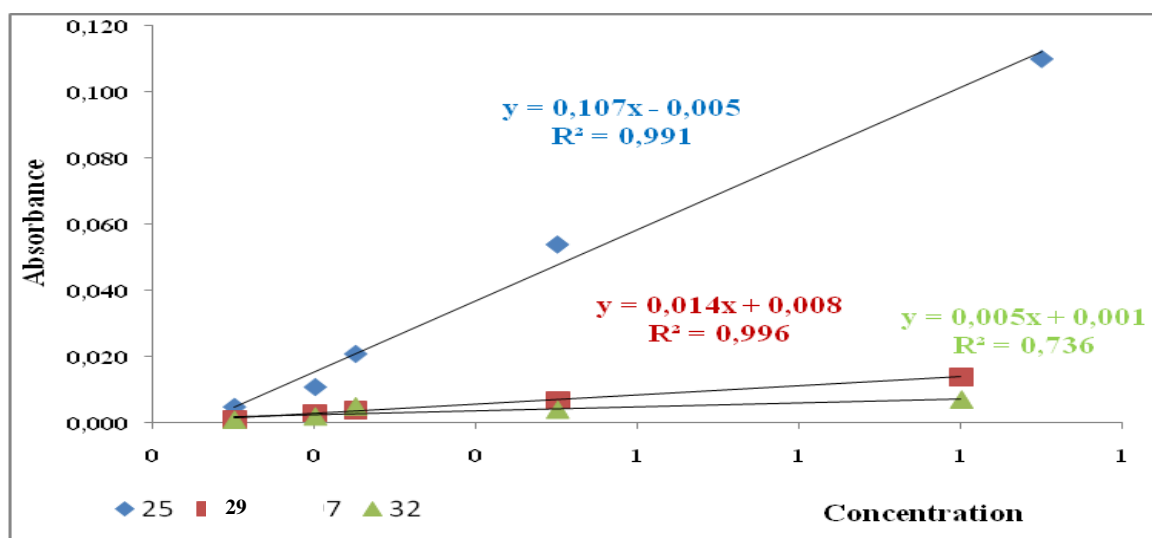


Figure 22 : Courbe d'étalonnage du Chrome ayant subi les procédures (25), (29) et (32) en milieu simple (Eau Désionisée) par Spectrométrie d'Absorption Atomique.

	Equations de régression linéaire	Coefficient de corrélation (R^2)
(29)	$Y = 0,107 x - 0,005$	$R^2 = 0,990$
(25)	$Y = 0,014 x + 0,008$	$R^2 = 0,996$
(32)	$Y = 0,006 x + 0,001$	$R^2 = 0,736$

Tableau 14 : Equations de régression linéaire et coefficient de corrélation (R^2) pour les concentrations allant de 0,25 à 4 mg / l.

Des résultats obtenus une bonne linéarité des trois méthodes d'extraction est observé avec un coefficient de corrélation (R^2) maximal pour (25) contrairement a (32) un coefficient de corrélation très faible est observer et qui peut être expliqué a l'utilisation du peroxyde d'hydrogène.

VIII 4 2 2 Précision des techniques (25), (29) et (32).

VIII 4 2 2 1 Reproductibilité

Les dosages ont été réalisés sur les effluents filtrés sur du papier wattman et ont donnée les résultats suivants

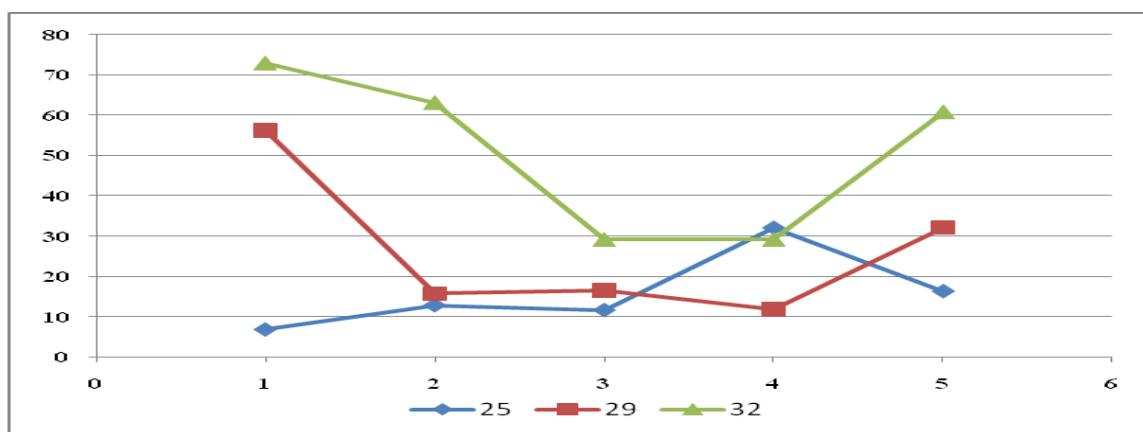


Figure 23 : Coefficient de variation des procédures (25), (29) et (32).par rapport a un échantillon témoin chargé avec une concentration 1 ppm.

VIII 4 2 2 2 Justesse des procédures (25), (29) et (32).

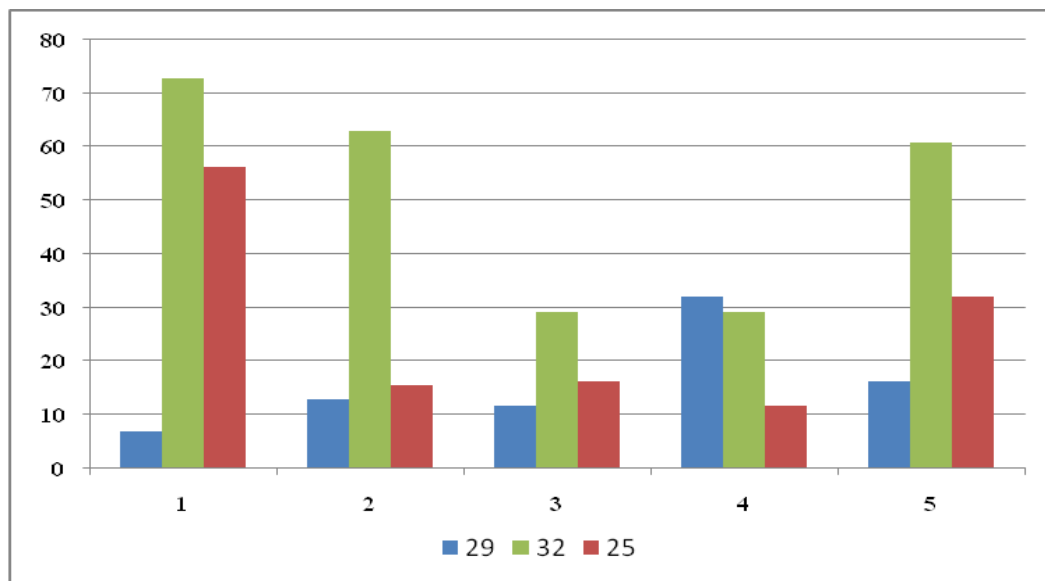


Figure 24 : Justesse des procédures (25), (29) et (32)

On peut conclure que la technique (25) a montré une précision meilleure par rapport aux deux autres techniques.

VIII 5 1 Performance de la méthode pour le Chrome hexavalent par S A A

La technique d'extraction (28) n'a donné aucun résultat, suite à la non stabilité de la lecture par SAA, due à la non compatibilité du Solvant Isobutyl méthyle acétone de grade d'analyse.

VIII 5 2 Performance de la méthode pour le Chrome hexavalent par Spectrophotomètre UV / Visible

VIII 5 2 1 Linéarité des courbes étalons de (26) et (30).

Cinq solutions de chrome à des concentrations de 0,2; 0,5; 1; 0,8; 1 et 2 mg / l préparées à partir d'une solution de référence de chrome dans l'eau désionisée ayant subi les procédures (26) et (30), depuis l'extraction jusqu'à l'analyse finale sont introduites chacune à au moins de cinq reprises dans le dispositif d'analyse et ont donné les résultats suivants :

Les courbes correspondantes sont présentées respectivement dans la figure 23, les équations de régression linéaire ainsi que les coefficients de corrélation (R^2) sont présentés dans le tableau 13.

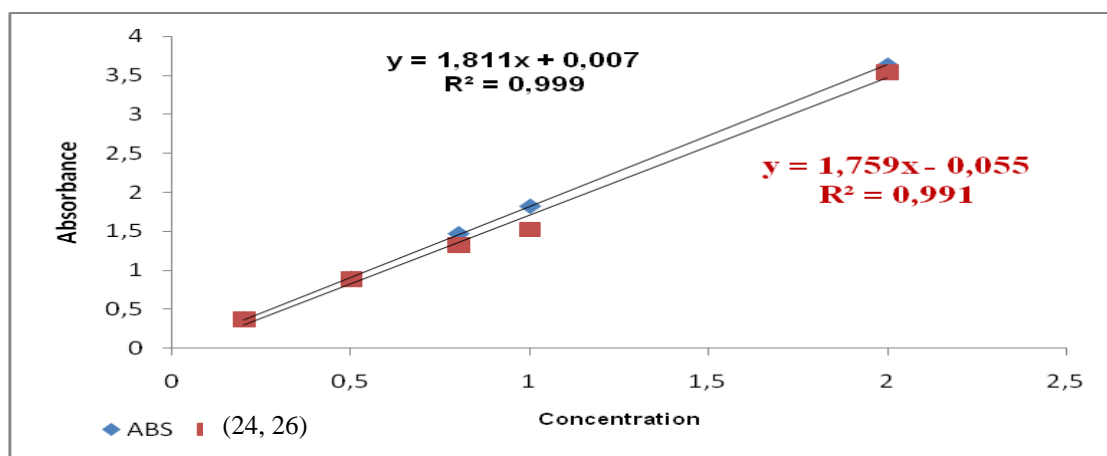


Figure 23 : Courbe d'étalonnage du Chrome ayant subi les procédures (26) et (30) en milieu simple (Eau Désionisée) par Spectrophotomètre UV / Visible

	Equations de régression linéaire	Coefficient de corrélation (R ²)
Blanc	Y = 1,811 x + 0,007	R² = 0,999
(24, 26)	Y = 1,759x - 0,055	R² = 0,991

Tableau 15 : Equations de régression linéaire et coefficient de corrélation (R²) pour les concentrations allant de 0,2 à 2 mg / l.

Les concentrations obtenues par les procédures (24) et (26) pour les sédiments et les effluents sont résumé dans le tableau suivant

Prélèvement	Effluents liquides	Sédiments
	mg / l	mg / Kg
P 1	0,030	0,022
P 2	0,030	0,031
P 3	0,033	0,033
P 4	0,045	0,031
P 5	0,023	0,024
P 6	0,035	0,022
P 7	0,031	0,098
P 8	0,400	0,076
P 9	0,120	0,010
P 10	0,023	0,030

Tableau 16 : Résultats des dosages du chrome hexavalent Cr (VI) par les techniques (26) et (24).

IX Comparaison des résultats obtenues par les deux techniques spectrales pour le chrome totale et le chrome hexavalent

La détermination du chrome total dans les effluents et les sédiments a été réalisés par différents procédé d'extraction et d'analyse (32), (29) et (22) les résultats obtenus par ces méthodes étaient évalué par Spectromètre d'Absorption Atomique montre que seul la technique (22) : **EPA 3050B**, malgré les interférences rencontrés lors de l'atomisation dans la flamme au cours du dosage proprement dit, la plus sensible, sélectifs et spécifique, contrairement pour le dosage du chrome hexavalent, l'analyse par UV / visible par la procédure (24) et (26) a été la plus convenable avec une sensibilité et spécificité meilleur que pour l'Absorption Atomique, avec des interférences minimal.

Conclusion

En matière d'expertise judiciaire, l'analyse des contaminants métalliques, dans la lutte contre la pollution de l'environnement est toujours confronté à de multiples problèmes, les contaminants métalliques sont présents à l'état de traces et ultra traces de l'ordre du $\mu\text{g} / \text{l}$, voire inférieure, leur étude requiert donc des techniques très spécifiques à la fois pour le prélèvement, le conditionnement, étapes bien individualisées au cours desquelles la maîtrise de la contamination doit être parfaitement rigoureuse, des méthodes d'analyses très sensible et / ou une procédure de concentration et d'extraction fiables.

Pour parler correctement de la toxicité des métaux il faut introduire la notion de « spéciation », défini comme la distribution d'un métal parmi différentes formes chimiques possibles (ex.: état d'oxydation; état de complexation).

L'approche générale en écotoxicologie des métaux est basée sur la détermination de leurs concentrations et ensuite leurs spéciations en supposant que tout le métal est présent dans sa forme la plus disponible, la plus toxique, et de comparer la concentration totale de chaque métal à des valeurs reconnues comme étant « sécuritaires ».

Afin d'exécuter au mieux les missions expertales pour le dosage des métaux lourds, nous avons choisi d'étudier **le dosage et la spéciation du chrome par spectrophotomètre d'Absorption Atomique et spectrophotomètre Ultraviolet / Visible** dans les effluents et les sédiments.

L'étude a été réalisée sur dix points différents de la zone du bassin Algérois ouest, oued MAZAFRAN et zone industrielle de BOUSMAIL, les résultats ont permis de constater que dans la grande majorité cette zone subi de plein fouet une pollution industrielle et plus spécifiquement par les métaux lourds.

Ce travail nous a permis d'appliquer une méthodologie pour l'optimisation d'un programme d'analyse par spectrophotomètre d'Absorption Atomique et spectrophotomètre Ultraviolet / Visible.

En général, à partir d'une matrice (eau et sédiments), un protocole de dosage et de spéciation permettant le dosage direct du chrome selon le principe de « l'analyse absolue » en recourant à la procédure classique de validation selon un plan de base établi par la méthodologie.

Les résultats obtenus montrent une différence significative pour la spéciation entre le SAA et UV / Visible, ce dernier étant plus sensible et spécifiques, contrairement à la SAA, lors de l'atomisation dans la flamme, plusieurs analyte peuvent ne pas être déterminé de façon efficiente, ceci due aux interférences qui peuvent être divisé en deux groupes : réaction de l'atome d'intérêt avec d'autres éléments et une atomisation partielle dans la phase solide ou liquide.

Ce travail est une contribution à l'étude et à la modélisation des processus de spéciation des éléments traces en milieu naturel, mais nécessite une amélioration de la justesse des résultats par le développement de matériaux de référence aussi bien pour la mesure des métaux totaux que pour leurs spéciations et par le développement des protocoles de pré concentration des échantillons, ainsi que l'utilisation d'autres techniques analytiques de détections en peut citer par exemple la chromatographie ionique, le microscope électroniques, Fluorescence et Diffraction X.

ANNEXE

1. Peter Campbell et Jean-Charles Massabuau; La toxicité des «métaux lourds» autre que le manganèse; INRS-Eau, Terre et Environnement Institut national de la recherche scientifique Université du Québec ;
2. A. Pichard ; Chrome et ses Dérivés; Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques I N E R I S;2005 ;
3. Jocelyn Peyret; Le chrome, un exogène ; revue Tiera toxic N°6, 2002 ;
4. [http:// wikipedia.org/wiki/Chrome](http://wikipedia.org/wiki/Chrome) du 27/04/2008;
5. Chimie des solutions, DEUG SM1 – UF4; Faculté des sciences, Université du MAINE 2001;
6. Carl D. Palmer, Robert W. PuIs; EPA Ground Water Issue ; Natural Attenuation of Hexavalent Chromium in Groundwater and Soils; EPA 540 / 505 / October 1994;
7. Association Toxicologie CNAM (Juillet 2003) ;
8. www.science-direct.com ;
9. Méthodes Instrumentales d'analyse et de Caractérisation, SPECTROMETRIE D'ABSORPTION ATOMIQUE; Génie des Procédés", centre SPIN, Ecole des Mines de Saint-Etienne ;
10. Spectrophotomètre UV_VIS; Wikipédia . fr htm;
11. [www.Chromium in water theory. Htm](http://www.Chromium-in-water-theory.Htm);
12. Peter Campbell et Jean-Charles Massabuau ; La toxicité des « métaux lourds » autre que le manganèse ; INRS-Eau, Terre et Environnement ; Institut national de la recherche ;
13. Hébrard-labit, C., Comparaison de méthodes d'analyses des éléments traces métalliques et des hydrocarbures aromatiques polycycliques sur les sols et les végétaux; Centre d'Etudes sur les Réseaux, les Transports, l'Urbanisme et les Constructions Publiques (CERTU); 2004;
14. J. C Amiard ; Les problèmes liés à l'échantillonnage et à la détection des éléments traces en écotoxicologie ; Biologia, Février 1994 ;
15. Les carnets de l'agence N 01 2002, Ministère des ressources en eau, Agence de Bassin Algérois – Hodna – Soummam ;
16. Sites contaminés et déchets Méthodes d'analyse pour échantillons solides et aqueux provenant de sites pollués et de matériaux d'excavation; Office fédéral de l'environnement, des forêts et du paysage OFEFP ;2006 ;
17. R. Jeannot, B. Lemiére ; Eau – Aménagement – Environnement ; Guide méthodologique pour l'analyse des sols pollués ; B R G M 298 ; 2001;

18. **J. Rodier ; L'analyse de l'eau, eaux naturelles, eaux résiduaires et eau de mer ; Dunod technique ;**
19. **EPA 9045 D: SOIL AND WASTE PH; ; United States Office of Research and EPA;**
20. **Détermination des métaux à l'état de trace dans les eaux naturelles : méthode automatisée par spectrophotométrie d'absorption atomique avec atomisation électrothermique; procédure adaptée au dosage en conditions propres ; MA. 203 – Mét. 4.0 ; édition : 2003-12-11 ;**
21. **Method 3010 A: Acid Digestion of Aqueous Samples and Extracts for Total Metals for Analysis by FLAA Or ICP Spectroscopy; United States Office of Research and EPA; Revision 1 July 1992;**
22. **Method 3050 B: Acid Digestion of Sediments, Sludges, and Soils; revision 2 décembre 1996; ; United States Office of Research and EPA;**
23. **Method 3060 A: Alkaline Digestion for Hexavalent Chromium ; revision 1; december 1996; ; United States Office of Research and EPA;**
24. **Method 7196A; Chromium, Hexavalent (Colorimetric); Revision 1 July 1992; ; United States Office of Research and EPA;**
25. **Method 7197; Chromium, Hexavalent (Chelation/Extraction); September 1986; ; United States Office of Research and EPA;**
26. **Détermination Du Chrome Hexavalent : Méthode Colorimétrique ; MA. 200 – Crhex 1.0 ; Centre D'expertise En Analyse Environnementale Du Québec ; Edition : 2001-04-24 ; Révision : 2006-09-20 ;**
27. **Analysis of soils : Extractable Cations; Analytical Methods for Atomic Absorption ; Spectroscopy Copyright © 1996 The Perkin-Elmer Corporation;**
28. **Áron Béni, Roland Karosi, József; Speciation of hexavalent chromium in waters by liquid–liquid extraction and GFAAS determination; Posta Department of Inorganic and Analytical Chemistry, University of Debrecen, Egyetem tér 1, H-4032, Debrecen, Hungary Microchemical Journal 85 (2007) 103–108; © 2006 Science Elsevier B.V;**
29. **S. Balasubramanian, V. Pugalenti; Determination of total chromium in tannery waste water by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry, flame atomic absorption spectrometry and UV–visible spectrophotométrique methods; Talanta 50 (1999) 457–467; © 1999 Science Elsevier B.V;**
30. **Khakhathi L. Mandiwana; Rapid leaching of Cr (VI) in soil with Na₃PO₄ in the determination of hexavalent chromium by electrothermal atomic absorption spectrometry; Talanta (2007); © 2007 Elsevier;**

- 31. Journal officiel N° 26 du 23 avril 2006 Décret exécutif n° 06-141 du 19 avril 2006 définissant les valeurs limites des rejets d'effluents liquides industriels ;**
- 32. Andrew. D. Eaton; Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater ; 19th Edition 1995;**
- 33. P. JONVEL ; Le guide d'Assurance Qualité et de Traçabilité (L'AQT) ; édité par Les Laboratoires Merck-Clevenot et Nicko & Cri Associés ; 1^{er} édition novembre 1996 ;**
- 34. J.François Chiffolleau ; Dominique Auger ; Dosage de certains métaux dans les sédiments et la matière en suspension par absorption atomique ; Méthodes d'analyse en milieu marin ; IFREMER 2003 ;**
- 35. J.François Chiffolleau ; Dominique Auger ; Dosage de certains métaux traces (Cd, Co, Cu, Fe, Ni, Pb, Zn) dissous dans l'eau de mer absorption atomique après extraction liquide - liquide ; Méthodes d'analyse en milieu marin ; IFREMER 2002 ;**
- 36. UNICAM AA spectrometry methods manual.**

**INVENTAIRE DES UNITES INDUSTRIELLES CLASSEES POLLUANTES DANS BASSIN
ALGEROIS OUEST**

Dénomination	Activités	Localisation	Branche d'activité	Lieu du rejet	Nature du rejet
Sarl Emballage Lazli	Façonnage d'emballage	ZI Zéralda	Papiers & Cartons	Mer	Brut
Peinture MIDY	Production de peinture et vernis	ZI Zéralda	Chimie – Plastiques	Mer	Brut
Sarl Plastal	Transformati on plastique	ZI Ben Boulaid	Chimie – Plastiques	Réseau d'assainiss ement	Brut
Laboratoire VENUS	Produits de cosmétiques	ZI Ouled Yaiche	Chimie	Réseau d'assainiss ement	Brut
Terra Céramique	Céramique	Chaiba	Céramique	Mer	Brut
Tonic	Papier et Emballage	ZI Bousmail	Papiers & Cartons	Mer	Brut

Décret exécutif n° 06-141 du 20 Rabie El Aouel 1427 correspondant au 19 avril 2006 définissant les valeurs limites des rejets d'effluents liquides industriels.

Le Chef du Gouvernement,

Sur le rapport du ministre de l'aménagement du territoire et de l'environnement, Vu la Constitution, notamment ses articles 85-4° et 125 (alinéa 2) ;

Vu la loi n° 90-08 du 7 avril 1990, complétée, relative à la commune ; Vu la loi n° 90-09 du 7 avril 1990, complétée, relative à la wilaya ;

Vu la loi n° 03-10 du 19 Joumada El Oula 1424 correspondant au 19 juillet 2003 relative à la protection de l'environnement dans le cadre du développement durable ; Vu la loi n° 04-04 du 5 Joumada El Oula 1425 correspondant au 23 juin 2004 relative à la normalisation ;

Vu la loi n° 05-07 du 19 Rabie El Aouel 1426 correspondant au 28 avril 2005 relative aux hydrocarbures ;

Vu le décret présidentiel n° 04-136 du 29 Safar 1425 correspondant au 19 avril 2004 portant nomination du Chef du Gouvernement ;

Vu le décret présidentiel n° 05-161 du 22 Rabie El Aouel 1426 correspondant au 1er mai 2005 portant nomination des membres du Gouvernement ;

Vu le décret exécutif n° 93-160 du 10 juillet 1993 réglementant les rejets d'effluents liquides industriels ;

Décète :

Article 1er. En application des dispositions de l'article 10 de la loi n° 03-10 du 19 juillet 2003, susvisée, le présent décret a pour objet de définir les valeurs limites des rejets d'effluents liquides industriels.

SECTION 1

DES DISPOSITIONS PRELIMINAIRES

Art. 2. Au sens du présent décret on entend par rejet d'effluents liquides industriels tout déversement, écoulement, jet et dépôt d'un liquide direct ou indirect qui provient d'une activité industrielle.

Art. 3. Les valeurs limites de rejets d'effluents liquides industriels sont celles fixées en annexe du présent décret.

Toutefois, en attendant la mise à niveau des installations industrielles anciennes dans un délai de cinq (5) ans, les valeurs limites des rejets d'effluents liquides industriels prennent en charge l'ancienneté des installations industrielles en déterminant une tolérance pour les rejets d'effluents liquides industriels émanant de ces installations. Ces valeurs sont fixées et annexées au présent décret.

Pour les installations pétrolières, le délai est de sept (7) ans conformément aux dispositions législatives en vigueur, et notamment celles de la loi n° 05-07 du 19 Rabie El Aouel 1426 correspondant au 28 avril 2005, susvisée,

En outre et en raison des particularités propres aux technologies utilisées, des tolérances particulières aux valeurs limites sont également accordées selon les catégories industrielles concernées. Ces tolérances sont annexées au présent décret.

SECTION 2

DES PRESCRIPTIONS TECHNIQUES RELATIVES AUX REJETS D'EFFLUENTS LIQUIDES INDUSTRIELS

Art. 4. Toutes les installations générant des rejets d'effluents liquides industriels doivent être conçues, construites et exploitées de manière à ce que leurs rejets d'effluents liquides industriels ne dépassent

pas à la sortie de l'installation les valeurs limites des rejets définies en annexe du présent décret et doivent être dotées d'un dispositif de traitement approprié de manière à limiter la charge de pollution rejetée.

Art. 5. Les installations de traitement doivent être conçues, exploitées et entretenues de manière à réduire à leur minimum les durées d'indisponibilité pendant lesquelles elles ne peuvent assurer pleinement leur fonction.

Si une indisponibilité est susceptible de conduire à un dépassement des valeurs limites imposées, l'exploitant doit prendre les dispositions nécessaires pour réduire la pollution émise en réduisant ou en arrêtant, si besoin, les activités concernées.

SECTION 3

DU CONTROLE DES REJETS D'EFFLUENTS LIQUIDES INDUSTRIELS

Art. 6. Au titre de l'autocontrôle et de l'auto surveillance les exploitants d'installations générant des rejets d'effluents liquides industriels doivent tenir un registre où sont consignés la date et les résultats des analyses qu'ils effectuent selon des modalités fixées par arrêté du ministre chargé de l'environnement et, le cas échéant, du ministre chargé du secteur concerné.

Les mesures sont effectuées sous la responsabilité de l'exploitant et à ses frais dans les conditions fixées par la réglementation en vigueur.

Art. 7. Les résultats des analyses doivent être mis à la disposition des services de contrôle habilités.

Art. 8. Les services habilités en la matière effectuent des contrôles périodiques et ou inopinés des caractéristiques physiques, chimiques et biologiques des rejets d'effluents liquides industriels visant à s'assurer de leur conformité aux valeurs limites fixés en annexe du présent décret.

Art. 9. Le contrôle des rejets comporte un examen des lieux, des mesures et analyses opérées sur place et des prélèvements d'échantillons aux fins d'analyses.

Art. 10. L'exploitant de l'installation concernée est tenu d'expliquer, commenter ou fonder tout dépassement éventuellement constaté et fournir les actions correctives mises en œuvre ou envisagées.

Art. 11. Les opérations de contrôle, telles que définies ci-dessus, donnent lieu à la rédaction d'un procès-verbal établi à cet effet.

Le procès-verbal comporte :

- . les noms, prénoms et qualité des personnes ayant effectué le contrôle,
- . la désignation du ou des générateurs du rejet d'effluents liquides industriels et de la nature de leur activité,
- . la date, l'heure, l'emplacement et les circonstances de l'examen des lieux et des mesures faites sur place,
- . les constatations relatives à l'aspect, la couleur, l'odeur du rejet, l'état apparent de la faune et de la flore à proximité du lieu de rejet et les résultats des mesures et des analyses opérées sur place,
- . l'identification de chaque échantillon prélevé, accompagné de l'indication de l'emplacement, de l'heure et des circonstances de prélèvement, le nom du ou des laboratoires destinataires de l'échantillon prélevé.

Art. 12. Les méthodes d'échantillonnage, de conservation et de manipulation des échantillons ainsi que les modalités d'analyses sont effectuées selon les normes algériennes en vigueur.

Art. 13. Toutes dispositions contraires au présent décret et notamment les dispositions du décret exécutif n° 93-160 du 10 juillet 1993, susvisé, sont abrogées.

Art. 14. Le présent décret sera publié au Journal officiel de la République algérienne démocratique et populaire.

ANNEXE I
VALEURS LIMITES DES PARAMETRES DE REJETS D'EFFLUENTS LIQUIDES INDUSTRIELS

N°	PARAMETRES	UNITE	VALEURS LIMITES	TOLERANCES AUX VALEURS LIMITES ANCIENNES INSTALLATIONS
1	Température	°C	30	30
2	PH	-	6,5 - 8,5	6,5 - 8,5
3	MES	mg/l	35	40
4	Azote Kjeldahl	"	30	40
5	Phosphore total	"	10	15
6	DCO	"	120	130
7	DBO ₅	"	35	40
8	Aluminium	"	3	5
9	Substances toxiques bioaccumulables	"	0,005	0,01
10	Cyanures	"	0,1	0,15
11	Fluor et composés	"	15	20
12	Indice de phénols	"	0,3	0,5
13	Hydrocarbures totaux	"	10	15
14	Huiles et graisses	"	20	30
15	Cadmium	"	0,2	0,25
16	Cuivre total	"	0,5	1
17	Mercuré total	"	0,01	0,05
18	Plomb total	"	0,5	0,75
19	Chrome Total	"	0,5	0,75
20	Etain total	"	2	2,5
21	Manganèse	"	1	1,5
22	Nickel total	"	0,5	0,75
23	Zinc total	"	3	5
24	Fer	"	3	5
25	Composés organiques chlorés	"	5	7

PH : Potentiel d'hydrogène
 DBO₅ : Demande biologique en oxygène pour une période de cinq (5) jours
 DCO : Demande chimique en oxygène
 MES : Matière en suspension

Résumé

L'approche générale en écotoxicologie des métaux est basée sur la détermination de leurs concentrations et ensuite leurs spéciations en supposant que tout le métal est présent dans sa forme la plus disponible, la plus toxique, et de comparer la concentration totale de chaque métal à des valeurs reconnues.

Des effluents et sédiments ont été prélevés au niveau du bassin ouest de l'Algérois et un dosage et spéciation du chrome a été réalisée par spectrométrie d'Absorption Atomique et Spectrophotomètre Ultraviolet / visible.

La comparaison entre ces deux techniques a révélée que la spéciation du chrome est plus spécifiquement réalisable par UV / Visible, contrairement au dosage du chrome totale qui se fait facilement par Absorption Atomique.

Summary

The general approach in ecotoxicology of metals is based on the determination of their concentrations and then their speciation's while supposing that all metal is present in its form most available, most toxic, and to compare the total concentration of each metal with recognized values.

Effluents and sediments were taken on the level of the western basin of the of Algiers and a dosage and speciation of chromium were carried out by atomic absorption spectrometry and Ultraviolet / visible Spectrophotometer.

The comparison between these two techniques revealed that the speciation of chromium is more specifically realizable by UV / Visible, contrary to the dosage of the chromium total which is done easily by Atomic absorption.

خلاصة:

والمياه الرواسب في للجزائر الغربيّ الحوض المستوى على الكروم المعدن تركيز تحليل فعالية مدى تحديد إلى الدراسة هذه تهدف الذري الامتصاص و ومرئية /بنفسجيّ فوق بطيف, الصناعية.