

# Analyses Physico-chimiques des eaux

# LABORATOIRE DÉPARTEMENTAL D'ANALYSES

## 1 - Paramètres physico-chimiques

### - pH : unité pH à la température de mesure

Le pH d'une eau permet de mettre en évidence les espèces chimiques présentes dans un échantillon. On parle alors de pH acide, de pH neutre ou de pH basique. La mesure du pH est réalisée par une méthode potentiométrique en mesurant la différence de potentiel entre une électrode de verre et une électrode de référence.

### - Conductivité : unité : $\mu\text{S}/\text{cm}$ à une température de 25°C

La conductivité permet d'évaluer rapidement et approximativement la minéralisation globale de l'eau. La mesure de conductivité est réalisée en mesurant la conductance d'une eau entre 2 électrodes métalliques, elle est l'inverse de la résistivité électrique.

### - Turbidité : unité : FNU

La turbidité est la réduction de la transparence d'un liquide due à la présence de matières non dissoutes. La mesure de la turbidité est très utile pour le contrôle d'un traitement mais ne donne pas d'indications sur les particules en suspension qui l'occasionne. La mesure se fait par comparaison de la lumière diffusée et de la lumière transmise dans l'échantillon d'eau et par une gamme étalon .

### - Couleur : unité : mg/l Pt (Platine)

Cette analyse consiste en la détermination de l'intensité de la couleur brun jaunâtre d'un échantillon par comparaison visuelle avec une série de solutions étalons. La couleur est exprimée en mg/l de Pt représentant l'intensité de la couleur produite par les solutions étalons.

### - Alcalinité : unité : °F (degré français)

L'alcalinité d'une eau correspond à la présence des hydrogénocarbonates, carbonates et hydroxydes. Le titre alcalimétrique (TA) mesure la teneur de l'eau en hydroxydes libres et en carbonates. Le titre alcalimétrique complet ou TAC correspond à la teneur en hydroxydes libres carbonates et hydrogénocarbonates. Ces déterminations sont basées sur la neutralisation d'un volume d'eau par un acide minéral dilué.

### - Dureté : unité : °F (degré français)

La dureté de l'eau est liée au lessivage des terrains traversés et elle correspond à la teneur en calcium (Ca) et en magnésium (Mg). On parle de dureté totale d'une eau ou de titre hydrométrique (TH). Ces déterminations sont basées sur la neutralisation d'un volume d'eau par un acide minéral dilué.

## 2- Substances et critères chimiques indicateurs de pollutions

Les composés azotés : l'azote présent dans l'eau peut avoir un caractère organique ou minéral. L'azote organique est principalement constitué par des composés tels que des protéines, des acides aminés. Le plus souvent, ces produits ne se retrouvent qu'à de très faibles concentrations. Quant à l'azote minéral (ammoniacque (NH<sub>4</sub>), nitrates (NO<sub>3</sub>), nitrites (NO<sub>2</sub>)), il constitue la majeure partie de l'azote total. Le dosage de l'azote Kjeldahl ne permet pas de déterminer l'azote total mais seulement les composés non oxydés de l'azote.

$$\text{N total} = \text{N NH}_4 + \text{N organique} + \text{N NO}_2 + \text{N NO}_3$$

#### **- Azote Kjeldhal : unité : mg/l NtK**

Après minéralisation de l'azote organique, l'ammoniac ( $\text{NH}_3$ ) est déplacé de son sel par l'ajout d'une base ( $\text{NaOH}$ ), puis on effectue une distillation dans une solution d'acide borique indicateur. Enfin un dosage titrimétrique est réalisé avec un acide titré.

#### **- Azote ammoniacal selon la norme : unité : mg/l $\text{NH}_4$**

La présence d'azote ammoniacal ( $\text{NH}_4$ ) dans une eau traduit un processus de dégradation incomplète de la matière organique. Une première méthode de détermination se fait par la mise en œuvre d'une réaction colorée et d'un dosage en spectrophotométrie d'absorption moléculaire. Elle permet de doser des concentrations faibles pour les eaux de consommation et les eaux de rivières.

Une deuxième méthode de dosage permet de doser des concentrations plus importantes notamment dans les eaux industrielles ou résiduaires en mettant en œuvre un dosage volumétrique après entraînement à la vapeur en milieu basique. L'analyse se poursuit par un dosage titrimétrique avec un acide titré.

#### **- Nitrites : unité : mg/l $\text{NO}_2$**

Les nitrites proviennent soit d'une oxydation incomplète de l'ammoniaque, soit d'une réduction des nitrates sous l'influence d'une action dénitrifiante. Une eau qui renferme des nitrites est à considérer comme suspecte. Pour connaître la méthode de détermination voir § " anions ".

#### **- Nitrates : unité : mg/L $\text{NO}_3$**

Toutes les formes d'azote sont susceptibles d'être à l'origine des nitrates par un processus d'oxydation biologique. Pour connaître la méthode de détermination voir § " anions ".

Les composés carbonés : il existe différents indicateurs de pollution organique. Les composés carbonés peuvent avoir différentes origines liées aux activités humaines, industrielles, agricoles ainsi qu'aux activités naturelles.

#### **- Oxydabilité au permanganate de potassium : unité : mg/l d' $\text{O}_2$**

Ce test a pour but d'approcher la teneur en matières organiques dans l'eau en mesurant la quantité d'oxygène utilisée pour la réduction du permanganate de potassium ( $\text{KMnO}_4$ ) par les matières organiques contenues dans une eau. Il s'agit d'un dosage en retour.

#### **- Demande Biochimique en oxygène après n jours (DBOn) : unité : mg/l d' $\text{O}_2$**

Ce test constitue un moyen de l'étude des phénomènes naturels de dégradation des matières organiques. Il s'agit de déterminer la quantité d'oxygène consommée dans les conditions de l'essai après une incubation durant 5 jours à  $20^\circ\text{C}$  et dans l'obscurité. Méthode soit sans dilution ou avec dilution.

#### **- Demande chimique en oxygène (DCO) : unité : mg/l d' $\text{O}_2$**

Cette mesure correspond à une estimation des matières oxydables présentes dans l'eau, quelle que soit leur origine organique ou minérale. Certaines matières organiques sont oxydées par du dichromate de potassium ( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ) en milieu acide et en présence de catalyseur à l'argent. On procède ensuite au titrage de l'excès de dichromate de potassium avec une solution titrée de sulfate de fer (II) et d'ammonium.

#### **- Carbone organique total (COT) : unité : mg/l C**

Le COT c'est la quantité de carbone contenue dans l'eau, dans les matières organiques dissoutes ou en suspension dans l'eau.

Une oxydation par combustion, adjonction d'oxydants appropriés ou irradiation aux ultraviolets du carbone organique de l'eau le transforme en dioxyde de carbone ( $\text{CO}_2$ ). Le  $\text{CO}_2$  se forme par oxydation et il est ensuite dosé par spectrométrie infrarouge.

#### **- Carbone organique dissous (COD) : unité : mg/l C**

Le COD est la quantité de carbone contenue dans l'eau, dans les matières organiques passant, durant la filtration, à travers une membrane filtrante de pores de  $0,45\mu\text{m}$ . Le principe de dosage est identique à celui du COT (voir précédemment).

### 3 - Les composés phosphorés

Les phosphates font partie des anions facilement fixés par le sol ; leur présence dans les eaux naturelles est liée à la nature des terrains traversés et à la décomposition de la matière organique.

Les eaux de surface peuvent souvent être contaminées par des rejets domestiques, agricoles ou industriels. Le phosphore existe à l'état minéral ou organique. Chaque fraction peut être séparée analytiquement en orthophosphates, phosphore hydrolysable et phosphore organique.

#### - Phosphore total : unité mg/l Pt

Le phosphore total est dosé, après minéralisation de l'échantillon, par passage sur un spectrophotomètre d'émission à plasma avec un couplage inductif (ICP AES).

### 4 - Autres paramètres

#### - Matières en suspension (MES) : unité : mg/l MES :- Méthode par filtration

La détermination des matières en suspension (MES) est un indicateur de pollution concernant la charge en matières solides. L'eau est filtrée et le poids de matières retenues par le filtre est déterminé par une pesée différentielle après un séchage à 105 °C.

#### - Matières en suspension (MES) : unité :mg/lMES :Méthode par centrifugation

L'eau est centrifugée, le culot est recueilli, séché à 105°C et pesé. Cette méthode est surtout réservée aux eaux contenant trop de matières colloïdales pour être filtrées dans de bonnes conditions. C'est le cas des boues de stations d'épuration.

#### - Résidu sec : unité : mg/l

Cette mesure permet d'évaluer la teneur des matières dissoutes et en suspension déterminée par pesée. Une certaine quantité d'eau est évaporée soit à 110 ou 180 °C dans une coupelle tarée. Le résidu desséché est ensuite évalué par pesée.

### 5 - Substances toxiques

Les autres composés :

#### - Cyanures (CN) : unité : µg/l de cyanures totaux

Les cyanures sont libérés dans l'environnement aquatique avec les effluents de l'industrie des produits chimiques organiques et de l'industrie de l'extraction et de la concentration de l'or, ainsi qu'avec les effluents de procédés industriels (usines de gaz, fours à coke, épuration des gaz dans les usines sidérurgiques, nettoyage des métaux et électroplacage). Le cyanure présent dans l'environnement aquatique peut aussi provenir de sources non ponctuelles, dont le ruissellement découlant de l'application sur le sol et dans l'eau de sels contenant des composés du cyanure utilisés comme anti-agglomérants.

Après libération des cyanures totaux sous forme de HCN par digestion sous UV et une distillation en ligne à chaud en milieu acide, la quantité d'ions CN contenue dans le distillat est ensuite déterminée par colorimétrie.

#### - Mercure (Hg) : unité : µg/l de mercure

Le mercure est un élément toxique qui n'accomplit aucune fonction physiologique utile chez l'homme; en conséquence, il a été fixé une concentration maximale acceptable de 0,001 mg/L (1 µg/L) de mercure dans l'eau potable.

Un aliquot d'échantillon est digéré en utilisant du brome généré chimiquement. Ce procédé est connu comme décomposant en mercure (II) toutes les substances organo-mercuriques rencontrées.

Immédiatement avant de procéder à l'analyse, l'excès de brome est éliminé par l'acide ascorbique. Les vapeurs de mercure élémentaire sont générées à partir de l'échantillon digéré par réduction avec le chlorure d'étain (II), puis sont entraînées de la solution par un flux vecteur d'argon.

L'humidité est éliminée en permanence du courant gazeux et les vapeurs de mercure sont détectées par spectrométrie de fluorescence atomique (CFA). Le mode opératoire est généralement automatisé à l'aide

d'un échantillonneur automatique et d'un logiciel de contrôle.

#### - **Indice Phénol : unité : µg/l d'indice phénols**

Fortement toxique, le phénol est connu pour sa persistance et son aptitude à la bioaccumulation. L'échantillon est amené dans un flux vecteur en continu, mélangé à l'acide phosphorique, puis distillé en ligne à pH 1,4. Le distillat contenant les composés phénoliques volatils à la vapeur est ensuite mélangé aux solutions s'écoulant sans interruption d' amino-antipyrine et d'héxacyanoferrate (III) de potassium. Les composés phénoliques présents dans le distillat sont oxydés par l'héxacyanoferrate (III) et les quinones qui en résultent réagissent à l' amino-antipyrine en formant des produits de condensation de couleur jaune, mesurés par spectrométrie dans un spectromètre de flux entre 505 nm et 515 nm.

#### - **Silice (SiO<sub>2</sub>) : unité : mg/l SiO<sub>2</sub>**

Méthode colorimétrique, l'acide molybdique, en présence d'ions silicates (SiO<sub>3</sub>), forme un complexe silico-molybdique de couleur jaune puis est réduit par l'acide ascorbique en un complexe bleu. Le mesurage de l'absorbance du complexe formé est effectué à 650nm.

## 6 - Recherche des anions

Les anions : Anions dosés par Chromatographie liquide ionique (Fluorures (F), Orthophosphates (PO<sub>4</sub>), Nitrites (NO<sub>2</sub>), Nitrates (NO<sub>3</sub>), Sulfates (SO<sub>4</sub>), Chlorures (Cl) ainsi que les Chlorites (ClO<sub>2</sub>), Chlorates (ClO<sub>3</sub>) et les Bromates (BrO<sub>3</sub>)).

#### Principe de l'analyse :

On utilise un appareil de Chromatographie ionique. Cette méthode d'analyse est basée sur la séparation des anions dans une colonne entre une phase mobile et une phase stationnaire.

Chaque soluté injecté sur la colonne est soumis à deux effets antagonistes : un effet d'entraînement par la phase mobile dans laquelle il est soluble, et un effet de rétention par la phase stationnaire avec laquelle il interagit.

La séparation et le temps de migration des composés sont donc fonction des différentes affinités de ces composés pour chaque phase.

La détection s'effectue par conductimétrie.

#### Liste des éléments dosés par chromatographie ionique

\* **Chlorures (mg/l) Cl**,

\* **Nitrites (mg/l) NO<sub>2</sub>**,

\* **Nitrates (mg/l) NO<sub>3</sub>**,

\* **Orthophosphates (mg/l) PO<sub>4</sub>**,

\* **Sulfates (mg/l) SO<sub>4</sub>**

\* **Fluorures (mg/l) F**

\* **Chlorites (µg/l) ClO<sub>2</sub>**

\* **Chlorates (µg/l) ClO<sub>3</sub>**

\* **Bromates (µg/l) BrO<sub>3</sub>**

\* éléments accrédités COFRAC

## 7 - Paramètres dosés par ICP optique AES

#### Principe de l'analyse :

On utilise un spectrophotomètre d'émission par plasma à coupage inductif (ICP AES).

Cette technique fait appel à la propriété des atomes d'émettre une certaine énergie à une ou plusieurs

longueurs d'ondes spécifiques après excitation avec un gaz ionisé (Argon).

La détermination des éléments dissous se fait après filtration à 0,45µm, si nécessaire.

La détermination des éléments totaux de l'échantillon avec cet appareil peut se faire directement, si le prélèvement ne contient pas de matières en suspension, sinon une minéralisation avec mise en solution est nécessaire.

#### Liste des éléments dosés par ICP

Catégorie Éléments Symbole Matrice

##### Majeurs

\* Calcium Ca mg/l,

\* Magnésium Mg mg/l,

\* Potassium K mg/l,

\* Sodium Na µg/l.

##### Toxiques

\* Antimoine Sb µg/l,

\* Arsenic As µg/l,

\* Baryum Ba mg/l,

\* Cadmium Cd µg/l,

\* Chrome Cr µg/l,

\* Nickel Ni µg/l,

\* Plomb Pb µg/l,

\* Sélénium Se µg/l ,

##### Indésirables

\* Aluminium Al µg/l,

\* Cuivre Cu mg/l,

\* Fer Fe µg/l,

\* Manganèse Mn µg/l,

\* Zinc Zn mg/l,

##### Autres

\* Bore B µg/l,

\* Silicium Si mg/l,

\* Phosphore P mg/l,

\* éléments accrédités COFRAC

## **8 - Absorption atomique Four**

La spectrométrie d'absorption atomique (AAS) constitue un outil privilégié d'analyse en sciences environnementales. Couplée à un four graphite, la spectrométrie AAS autorise le dosage d'éléments majeurs et traces dans divers types de substrats : végétaux, sols, sédiments, roches, aliments, déchets solides, effluents liquides, eaux souterraines, eaux de surface, eaux usées , etc.

### **Principe de l'analyse :**

Dans son principe, la spectrométrie AAS consiste à vaporiser l'échantillon liquide et à le chauffer à l'aide d'une flamme ou d'un four.

Les différentes étapes sont : dans son principe, la spectrométrie AAS consiste à vaporiser l'échantillon liquide et à le chauffer à l'aide d'une flamme ou d'un four.

Les différentes étapes sont :

- Minéralisation de l'échantillon à une température proche de 100°C
- Injection de l'échantillon dans le spectromètre d'absorption atomique équipé d'un système d'atomisation électrothermique.
- Mesure de l'absorbance à une longueur d'onde spécifique de l'élément à doser.
- Correction du bruit de fond par effet Zeeman.

### **Liste des éléments dosés par Absorption Atomique Four**

**Antimoine \* Sb en µg/l,**

**Cadmium \* Cd en µg/l,**

**Arsenic \* As en µg/l ,**

**Plomb \* Pb en µg/l ,**

**Sélénium Se en µg/l ,**

**Chrome \* Cr en µg/l**

\* éléments accrédités COFRAC

## **9 - Indices globaux sur boues**

Après traitement des eaux usées, les éléments polluants et leurs produits de transformation se trouvent rassemblés dans des suspensions plus ou moins concentrées dénommées « boues ».

Ces boues constituent un déchet encore liquide, certaines sont chimiquement inertes, d'autres sont fermentescibles et nauséabondes.

Plusieurs facteurs caractérisent la nature de la boue dont :

**- Matières en suspensions (MES) unité : en mg/l MES**

voir "Autres paramètres"

Cette teneur (MES) est déterminée par centrifugation, récupération du culot et séchage jusqu'à poids constant.

**- Matières volatiles (MVS) et les matières minérales (MM) unité : en mg/l MVS et en mg/l MM**

Le résidu de l'analyse de la matière est porté à 550°C pendant 2 heures. Ceci permet d'évaluer de façon approximative le taux de matière organique de la boue ainsi que la partie minérale qui était présente dans l'échantillon.

**- Matière sèche ou taux d'humidité ou siccité unité : g/l ou %**

Elle s'exprime généralement en g/l ou en % en points, elle est déterminée par séchage à 105°C jusqu'à poids constant.