

Ecole Nationale Supérieur Polytechnique d'Alger



Département de Génie de l'Environnement



Laboratoire des Biotechnologies Environnementales & de Génie des Procédés (BIOGEP)

Mémoire de master en Génie des procédés

Option : Environnement

Thème :

**Analyse des substances récalcitrantes par les technologies
avancées**

Présenté par : Lyes LOUNICI

Sous la direction de : **M. H GRIB**

Présentée et soutenue publiquement le 19/ 10/2017

Composition du Jury :

Mme ABDI Nadia	Professeur (ENP)	Président
M. GRIB Hocine	Professeur (ENP)	Encadreur
M. DROUCHE Madani	Professeur (ENP)	Examineur

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE

Ecole Nationale Supérieur Polytechnique d'Alger



Département de Génie de l'Environnement



Laboratoire des Biotechnologies Environnementales & de Génie des Procédés (BIOGEP)

Mémoire de master en Génie des procédés

Option : Environnement

Thème :

**Analyse des substances récalcitrantes par les technologies
avancées**

Présenté par : Lyes LOUNICI

Sous la direction de : **M. H GRIB**

Présentée et soutenue publiquement le 19/ 10/2017

Composition du Jury :

Mme ABDI Nadia	Professeur (ENP)	Président
M. GRIB Hocine	Professeur (ENP)	Encadreur
M. DROUCHE Madani	Professeur (ENP)	Examineur

ENP 2017

Remerciements

*Je tiens à témoigner ici ma reconnaissance à **Mr Hocine GRIB**, professeur à l'Ecole Nationale Polytechnique, d'avoir accepté de m'encadrer pour rédiger ce mémoire et je lui exprime toute ma gratitude.*

*Je tiens à remercier **Mme Nadia ABDI**, Professeur à l'Ecole Nationale Polytechnique, pour l'honneur qu'elle nous fait de présider ce jury.*

*Mes remerciements s'adressent à **Mr Madani DROUCHE**, pour le temps qu'il a accordé à l'évaluation de ce modeste travail.*

Enfin, mes profondes reconnaissances à tous les enseignants de l'Ecole Nationale Polytechnique et particulièrement ceux qui ont contribué de près ou de loin à ma formation, avec beaucoup de compétence et de dévouement.

ملخص:

بعض المواد مقاومة للتحلل البيولوجي وتستمر في البيئة وحتى في تراكيزات منخفضة يمكن أن تضر صحة الإنسان والنظم الإيكولوجية، مما يجعل رصدها إلزامي.

وباستخدام خصائصها الفيزيائية والكيميائية، يمكن للعديد من التقنيات العالية الحساسية والتحليل الدقيق مثل التحليل الطيفي المرئي، التحليل الطيفي للامتصاص الذري، التحليل الطيفي للأشعة تحت الحمراء الكشف عن هذه المواد المداومة وتحديدها كميًا.

الكلمات الدالة: المواد المداومة، التحليل الطيفي المرئي، التحليل الطيفي للامتصاص الذري، الأشعة تحت الحمراء

Abstract:

Some xenobiotic substances are resistant to biodegradation and persist in the environment and even at low concentrations can harm human health and ecosystems, so their analysis becomes mandatory

By using their physicochemical properties, several high sensitivity and precision analysis techniques such as spectrophotometry, atomic absorption spectroscopy, infrared spectroscopy and chromatography can be used to detect and quantify these recalcitrant substances, even in the trace state.

Key words: recalcitrance, spectrophotometry, AAS, IR and chromatography.

Résumé :

Certaines substances xénobiotiques présentent une résistance à la biodégradation et persistent dans l'environnement et même à des faibles concentrations, peuvent nuire à la santé humaine et aux écosystèmes, leur surveillance devient alors obligatoire.

En se servant de leurs propriétés physico-chimiques, plusieurs techniques d'analyses à haute sensibilité et précision tel que la spectrophotométrie, spectroscopie d'absorption atomique, spectroscopie infra rouge et la chromatographie peuvent servir à détecter et doser ces substances récalcitrantes même à l'état de traces.

Mots clés : récalcitrance, spectrophotométrie, IR, SAA, CPG et HPLC.

Table des matières

Liste de figures	
Liste des abréviations	
Introduction générale.....	9
I. Les substances récalcitrantes	10
I.1. Biodégradation et récalcitrance	11
I.1.1. Biodégradation	11
I.1.2. Biodégradabilité	11
I.1.3. Récalcitrance	11
I.2. Les principaux composés récalcitrants dans l'environnement	12
I.2.1. Les métaux lourds.....	12
I.2.2. Les Polluants Organiques Persistants	13
I.2.3. Hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP):.....	14
I.2.4. Polychlorobiphényles (PCB):.....	14
I.2.5. Les pesticides.....	15
I.2.6. Les colorants organiques synthétiques	16
II. Généralités sur les méthodes d'analyses.....	18
II.1. Description d'une méthode d'analyse	19
II.2. Les méthodes d'analyses quantitatives	19
II.3. Les étapes d'une analyse quantitative	19
II.3.1. Échantillonnage.....	21
II.3.2. Étalonnage et mesure de la concentration	21
II.4. Performances et critères de choix d'une méthode d'analyse	21
III. Les techniques d'analyses.....	22
III.1. La spectroscopie UV-Visible.....	23
III.1.1. Principe	23
III.1.2. Les spectres dans l'UV	24

III.1.3. Origine des absorptions	24
III.1.4. Appareillage.....	25
III.1.5. Analyse qualitative	28
III.1.6. Analyse quantitative	29
III.1.7. Les avantages de la spectroscopie UV-visible.....	29
III.1.8. Les inconvénients de la spectroscopie UV-visible	29
III.2. La spectrométrie d'absorption atomique	30
III.2.1. Principe	30
III.2.2. Appareillage.....	31
III.2.3. Avantages de la SAA.....	37
III.2.4. Inconvénients de la SAA	37
III.3. La spectroscopie infrarouge.....	37
III.3.1. Définition et principe	37
III.3.2. Appareillage.....	38
III.3.3. Avantages de la spectroscopie FT-IR	41
III.3.4. Analyse quantitative	41
III.4. La chromatographie	42
III.4.1. Principe de la chromatographie	42
III.4.2. La chromatographie en phase liquide à haute performance (HPLC).....	43
III.4.2.d. Avantages et inconvénients de HPLC	47
III.4.3. La chromatographie en phase gazeuse.....	47
III.5. Fluorescence à rayon X.....	50
III.5.1. Principe de FRX.....	50
III.5.2. Avantages et inconvénients de la fluorescence X.....	51
Conclusion générale	53
Bibliographie	55

Liste des figures

<i>Figure II-1</i> Schéma général représentant les principales étapes d'une analyse.....	20
<i>Figure III-1</i> Le spectre électromagnétique	24
<i>Figure III-2</i> Représentation schématique d'un spectrophotomètre.....	25
<i>Figure III-3</i> Représentations schématiques de spectrophotomètres de type double faisceau avec deux technologies différentes pour la détection.....	27
<i>Figure III-4</i> Les instruments de base pour la spectrométrie d'absorption atomique.....	32
<i>Figure III-5</i> Spectrophotomètres de flamme : (a) appareil à simple faisceau (b) appareil à double faisceau.	33
<i>Figure III-6</i> Schéma de principe d'un spectromètre IR dispersif	38
<i>Figure III-7</i> Schéma de principe d'un spectromètre FT-IR.....	40
<i>Figure III-8</i> Schéma d'un appareil de CPG (chromatographie en phase gazeuse), muni d'un détecteur à ionisation de flamme (DIF).....	48
<i>Figure III-9</i> schéma de principe de la fluorescence X	51

Liste des abréviations

POPs : Polluants Organiques Persistants

HAP : Hydrocarbures aromatiques polycycliques

PCB : Polychlorobiphényles

HOC : Hydrophobic Organic Contaminant

DDT : Dichlorodiphényltrichloroéthane

UV : ultraviolet

SAA : Spectrométrie d'Absorption Atomique

FIAS : Flow Injection Atomic Spectrometry

IR : infra rouge

CPG : Chromatographie en Phase Gazeuse

HPLC : High-performance Liquid Chromatography

CLHP : Chromatographie en phase Liquide à Haute Performance

FID : Flame Ionization Detector

FT-IR : Fourier Transform InfraRed spectroscopy.

Introduction générale

Introduction générale

Les avancées technologiques et le développement de l'industrie ont permis à l'homme la mise en œuvre de composés de haute stabilité (tel que les colorants et les matières plastique ...etc) pour ses besoins. Ces derniers, une fois rejetés dans l'environnement, ne peuvent pas être dégradés par les processus biologiques et persistent dans la nature en s'accumulant ce qui présente un risque pour la santé humaine et l'équilibre des écosystèmes, d'où une nécessité d'une surveillance permanente de ces composés récalcitrants dans l'environnement.

Certains de ces composés peuvent nuire même à l'état de traces, pour cela les méthodes et les techniques d'analyses doivent être judicieusement choisies en termes de limite de détection et de précision. Ce travail est une présentation des principales substances récalcitrantes et un ensemble de techniques d'analyses pouvant les identifier et les quantifier.

Ce travail comporte trois chapitres, le premier porte sur la récalcitrance et les composés récalcitrants et leurs dangers, le deuxième est une introduction aux méthodes d'analyses et le troisième est une description des différentes techniques d'analyses tel que la spectrophotométrie, la spectrométrie d'absorption atomique, la spectroscopie infra rouge et la chromatographie. Il comporte également une conclusion générale qui montre les possibilités de l'application de ces dernières dans les analyses des substances récalcitrantes.

Chapitre I :

Les substances récalcitrantes

I. Les substances récalcitrantes

Introduction

Ce chapitre est consacré à la notion de récalcitrance et les principaux composés récalcitrants, leurs sources et effet sur l'environnement et la santé humaine.

I.1. Biodégradation et récalcitrance

I.1.1. Biodégradation

La biodégradation peut être décrite comme un phénomène de dégradation, de décomposition de matières organiques par l'action des micro-organismes (bactéries, enzymes, champignons). Il s'agit d'une fragmentation avec modification chimique et perte des propriétés mécaniques. Le matériau est converti en dioxyde de carbone (CO₂), en eau (H₂O), et/ou en méthane (CH₄) et éventuellement en une nouvelle biomasse et des résidus [1]

I.1.2. Biodégradabilité

Le terme biodégradabilité regroupe les qualités nécessaires à une substance pour subir un processus d'altération microbienne. [34]

I.1.3. Récalcitrance

Un composé est qualifié de récalcitrant (ou de persistant) quand son élimination biologique est très lente ou même impossible à mesurer. On rencontre bien évidemment des substances récalcitrantes parmi les xénobiotiques, en particulier parmi les polymères tels que le PVC et les téflons et les composés organiques polychlorés tels que les PCB, le DDT et le pentachlorophénol (PCP). Par contre, de nombreux xénobiotiques peuvent être dégradés par des microorganismes; pour certains cette dégradation peut même être très rapide.

Il existe également des substances naturelles récalcitrantes dont les meilleurs exemples sont la lignine du bois et surtout les constituants très hétérogènes et mal définis de l'humus du sol, en particulier les acides humiques et l'humine, qui ne se décomposent que très lentement

Les composés récalcitrants peuvent être classés en trois groupes :

- ceux qui sont résistants à toute attaque microbienne et ne sont métabolisés sous aucune condition connue;
- ceux qui sont généralement métabolisés très lentement dans la nature, mais qui peuvent être dégradés rapidement dans une culture dense de microorganismes appropriés;
- ceux qui *in situ* sont métabolisés rapidement dans certains environnements et très lentement dans d'autres (exemple: aérobie, anaérobie). [2]

I.2. Les principaux composés récalcitrants dans l'environnement

Les composés récalcitrants sont présents dans tous les milieux et couvrent une grande partie des rejets industriels, les plus importants sont les suivants :

I.2.1. Les métaux lourds

➤ Description des métaux lourds

On appelle métaux lourds tout élément métallique naturel dont la masse volumique dépasse 5g/cm^3 . Ils englobent l'ensemble des métaux et métalloïdes présentant un caractère toxique pour la santé et l'environnement [3]

Les métaux lourds les plus souvent considérés comme toxiques pour l'homme sont : le plomb, le mercure, l'arsenic et le cadmium. D'autres comme le cuivre, le zinc, le chrome, pourtant nécessaires à l'organisme en petites quantités, peuvent devenir toxiques à doses plus importantes.

En toxicologie, ils peuvent être définis comme des métaux à caractère cumulatif (souvent dans les tissus biologiques) ayant essentiellement des effets très néfastes sur les organismes vivants. En nutrition et en agronomie, ils peuvent même être assimilés à des oligo-éléments indispensables à certains organismes, en particulier par leur action catalytique au niveau du métabolisme. [4]

Dans les sciences environnementales, les métaux lourds associés aux notions de pollution et de toxicité sont généralement : l'arsenic (As), le cadmium (Cd), le chrome (Cr), le cuivre (Cu), le mercure (Hg), le manganèse (Mn), le nickel (Ni), le plomb (Pb), l'étain (Sn), le zinc (Zn).

Les métaux lourds sont redistribués naturellement dans l'environnement par les processus géologiques et les cycles biologiques. Les activités industrielles et

technologiques diminuent cependant le temps de résidence des métaux dans les roches, ils forment de nouveaux composés métalliques, introduisent les métaux dans l'atmosphère par la combustion de produits fossilifères. Il faut différencier la part qui résulte de la contamination d'origine humaine (anthropogène) et la part naturelle (géogène).^[5]

➤ **Les sources des métaux lourds^[6]**

• **Les sources naturelles**

Parmi les importantes sources naturelles, citons l'activité volcanique, l'altération des continents et les incendies de forêts. La contribution des volcans peut se présenter sous forme d'émissions volumineuses dues à une activité explosive, ou d'émissions continues de faible volume, résultant notamment de l'activité géothermique et du dégazage du magma .

• **Les sources anthropiques**

Les métaux provenant d'apports anthropiques sont présents sous des formes chimiques assez réactives et entraînent de ce fait, des risques très supérieurs aux métaux d'origine naturelle qui sont le plus souvent immobilisés sous des formes relativement inertes. Les sources anthropogènes sont les suivantes:

- Activités pétrochimiques
- Utilisation de combustibles fossiles (centrales électriques au charbon, chaudières industrielles, fours à ciment...)
- Transport (véhicules et moteurs routiers et non routiers, embarcations)
- Incinération de déchets
- Produits (interrupteurs électriques, amalgames dentaires, éclairages fluorescents)
- Déchets urbains (eaux usées, boues d'épuration, ordures ménagères) et agricoles.

I.2.2. Les Polluants Organiques Persistants

Les polluants organiques persistants (POPs) sont, par définition, des composés organiques très résistants à la dégradation par des processus biologiques, photolytiques ou chimiques. Les POP sont souvent halogénés, le plus souvent chlorés. La liaison

carbone-chlore est très stable et résiste à l'hydrolyse. En outre, plus la molécule comporte d'atomes de chlore et d'autres groupements fonctionnels, plus elle est résistante à la dégradation biologique et photolytique. Le chlore fixé à un noyau aromatique (benzène) est plus difficile à hydrolyser que le chlore fixé à une chaîne aliphatique. Ainsi, les POP chlorés ont habituellement des structures cycliques comportant des chaînes ramifiées ou non. En raison de leur degré élevé d'halogénéation, les POP sont très peu solubles dans l'eau et très solubles dans les lipides, ce qui leur permet de traverser facilement la structure phospholipidique des membranes biologiques et de s'accumuler dans les graisses.

Les hydrocarbures halogénés constituent un groupe important de POP, dont les organochlorés sont de loin le sous-groupe le plus important. Les dioxines et les furanes, les BPC, l'hexachlorobenzène, le mirex, le toxaphène, l'heptachlore, le chlordane et le DDT sont tous des hydrocarbures halogénés. Ces substances se caractérisent par leur faible solubilité dans l'eau et leur solubilité élevée dans les lipides et, comme de nombreux POP, elles se distinguent par leur persistance dans l'environnement, leur longue demi-vie et leur capacité de bioaccumulation et de bioamplification dans les organismes une fois qu'ils sont dispersés dans l'environnement.^[7]

I.2.3. Hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP):

Ils sont des polluants importants de la classe des contaminants organiques hydrophobes (HOC) largement présents dans l'air, le sol et les sédiments. La principale source de la pollution par les HAP est la production industrielle. Ils ont été étudiés avec un intérêt croissant depuis plus de vingt ans en raison des résultats sur leur toxicité, leur persistance dans l'environnement. Les HAP peuvent être absorbés sur les sols et les sédiments riches en matières organiques, s'accumuler dans les poissons et autres organismes aquatiques, et peuvent être transférés aux humains à travers la consommation des fruits de mer.^[8]

I.2.4. Polychlorobiphényles (PCB):

Ils sont des mélanges de produits chimiques organiques synthétiques. Du à leur non inflammation, stabilité chimique, point d'ébullition élevé et propriétés isolantes électriques, les PCB ont été utilisés dans des centaines d'applications industrielles et commerciales, notamment électriques, transfert de chaleur et équipement hydraulique;

en tant que plastifiants dans les peintures, les plastiques et les produits en caoutchouc; en pigments, colorants et papier autocopiant; et de nombreuses autres applications industrielles.

Les PCB sont des composés toxiques qui pourraient agir comme des perturbateurs endocriniens et provoquer le cancer. Par conséquent, la pollution environnementale avec les PCB est de plus en plus préoccupante. [8]

I.2.5. Les pesticides

Les pesticides sont des composés chimiques dotés de propriétés toxicologiques, utilisés par les agriculteurs pour lutter contre les animaux (insectes, rongeurs) ou les plantes (champignons, mauvaises herbes) jugés nuisibles aux plantations. Le premier usage intensif d'un pesticide, le DDT, remonte à l'époque de la seconde guerre mondiale. Malheureusement, tous les pesticides épandus ne remplissent pas leur emploi. Une grande partie d'entre eux est dispersée dans l'atmosphère, soit lors de leur application, soit par évaporation ou par envol à partir des plantes ou des sols sur lesquels ils ont été répandus. Disséminés par le vent et parfois loin de leur lieu d'épandage, ils retombent avec les pluies directement sur les plans d'eau et sur les sols d'où ils sont ensuite drainés jusque dans les milieux aquatiques par les eaux de pluie (ruissellement et infiltration). Les pesticides sont ainsi aujourd'hui à l'origine d'une pollution diffuse qui contamine toutes les eaux continentales : cours d'eau, eaux souterraines et zones littorales.

Si les pesticides sont d'abord apparus bénéfiques, leurs effets secondaires nocifs ont été rapidement mis en évidence. Leur toxicité, liée à leur structure moléculaire, ne se limite pas en effet aux seules espèces que l'on souhaite éliminer. Ils sont notamment toxiques pour l'homme.

Estimer les effets sur les écosystèmes d'une pollution liée aux pesticides s'avère difficile, car il existe un millier de familles de pesticides, soit des dizaines de milliers de pesticides. Ils sont en outre utilisés à faibles doses et leurs comportements sont très divers. Leur impact dépend à la fois de leur mode d'action (certains sont beaucoup plus toxiques que d'autres), de leur persistance dans le temps (certains se dégradent beaucoup plus rapidement que d'autres) et de leurs sous-produits de dégradation lesquels sont parfois plus toxiques et se dégradent moins vite que le composé initial.

Leurs effets sur le vivant sont, eux aussi, encore très mal connus.

Les principaux pesticides utilisés actuellement appartiennent à quelques grandes familles chimiques :

Les organochlorés (hydrocarbures chlorés), comme le DDT synthétisé dès les années 1940, sont des pesticides très stables chimiquement. Le DDT a été utilisé partout dans le monde dans la lutte contre les insectes, jusqu'à ce que l'on découvre qu'il était peu dégradé et pouvait se concentrer dans les organismes en bout de chaîne alimentaire, par bio-accumulation, avec des risques certains pour la santé humaine. Son utilisation est aujourd'hui interdite dans de nombreux pays tempérés, mais on en trouve encore beaucoup dans les milieux aquatiques. En outre, ils continuent à être employés dans certains pays tropicaux.

Les organophosphorés sont des composés de synthèse qui se dégradent assez rapidement dans l'environnement mais qui ont des effets neurotoxiques sur les vertébrés.

Les pyréthroïdes sont des insecticides de synthèse très toxiques pour les organismes aquatiques. Une pollution accidentelle des eaux par ces composés peut être dramatique.

Les carbamates, très toxiques, sont utilisés comme insecticides et fongicides.

Les phytosanitaires, qui regroupent un très grand nombre de produits de la famille des **triazines** ou des fongicides, représentent plus de la moitié du tonnage annuel des pesticides utilisés en France. Ces produits réagissant avec le sol lors de leur migration (piégeage, relargage, spéciation), l'évaluation de leur devenir et de leur impact se révèle difficile.^[9]

I.2.6. Les colorants organiques synthétiques

➤ Définition d'un colorant :

Un colorant est une matière colorée par elle-même, capable de se fixer sur un support. La coloration plus ou moins intense des différentes substances est liée à leur constitution chimique. En fait, un colorant est un corps susceptible d'absorber certaines radiations lumineuses et de réfléchir alors les couleurs complémentaires. Ce sont des composés organiques comportant dans leurs molécules trois groupes essentiels : le

chromophore, l'auxochrome et le chromogène^[10]. La couleur du colorant fournie par la présence d'un groupe chromophore. Le chromophore est une configuration radicalaire consistant en des doubles liaisons conjuguées contenant Électrons délocalisés. Le Chromogène est la structure aromatique qui contient normalement Benzène, naphthalène ou anthracène. La présence de groupes ionisants connus sous le nom d'auxochromes résulte en une modification beaucoup plus forte de l'absorption maximale du composé et fournit une affinité de liaison. Ces groupes auxochrome permettent la fixation des colorants et peuvent modifier la couleur du colorant.

➤ La pollution par les colorants

Les colorants synthétiques organiques sont des composés utilisés dans de nombreux secteurs industriels tels que le domaine automobile, chimique, la papeterie et plus particulièrement le secteur de textile. L'affinité entre le textile et les colorants varie selon la structure chimique des colorants et le type des fibres sur lesquelles ils sont appliqués^[11]. La production mondiale est estimée à 800 000 tonnes/ an, et les colorants azoïques sont majoritaires et représentent 60-70 %. Environ 140 000 tonnes/an sont rejetées lors des étapes de fabrication et coloration des tissus^[12]. Ces colorants sont évacués avec les effluents liquides qui sont la plupart du temps directement rejetés vers les cours d'eau sans traitement préalable. Ces rejets colorés posent un problème esthétique, mais également sanitaire car un grand nombre des colorants est toxique^[13]

➤ La persistance :

Les colorants organiques synthétiques sont des composés très résistants à la dégradation biologique naturelle. Cette persistance est en étroite relation avec leur réactivité chimique:

- Les composés insaturés sont moins persistants que les saturés ;
- Les alcanes sont moins persistants que les aromatiques ;
- La persistance des aromatiques augmente avec le nombre de substituants ;
- Les substituants halogènes augmentent la persistance des colorants tels que les groupements alkyles.^[14]

Chapitre II :

Généralités sur les méthodes d'analyses

II. Généralités sur les méthodes d'analyses

II.1. Description d'une méthode d'analyse

Définir une méthode d'analyse consiste à décrire chacune de ses étapes, indissociables les unes des autres, en précisant pour chacune d'elles les opérations élémentaires qu'il faut réaliser.

II.2. Les méthodes d'analyses quantitative

En général, on calcule les résultats d'une analyse quantitative à partir de deux mesures.

L'une est la masse ou le volume de l'échantillon à analyser. La seconde est la mesure d'une grandeur proportionnelle à la quantité d'analyte présente dans l'échantillon, comme la masse, le volume, l'intensité de la lumière ou la charge électrique. Cette seconde mesure clôture habituellement l'analyse, et les méthodes analytiques sont classées selon la nature de cette mesure finale. Dans les méthodes gravimétriques, on détermine la masse de l'analyte ou d'un composé qui lui est apparenté chimiquement.

Dans les méthodes volumétriques, on mesure le volume d'une solution qui contient assez de réactif pour réagir complètement avec l'analyte. Dans les méthodes électroanalytiques, on mesure des propriétés électriques telles que le potentiel, le courant, la résistance et la quantité d'électricité. Dans les méthodes spectroscopiques, on étudie l'interaction entre un rayonnement électromagnétique et des atomes ou des molécules d'analyte, ou l'émission d'un rayonnement par des analytes. Enfin, diverses méthodes incluent la mesure de grandeurs telles que le rapport masse/charge d'ions par spectrométrie de masse, la vitesse de désintégration radioactive, la chaleur de réaction, la vitesse de réaction, la conductivité thermique, l'activité optique et l'indice de réfraction.^[15]

II.3. Les étapes d'une analyse quantitative

En général, une analyse quantitative comprend la séquence des opérations indiquées dans l'organigramme suivant. Dans certains cas, on peut omettre une ou plusieurs de ces étapes. Par exemple, si un échantillon est déjà à l'état liquide, on ne passera pas par l'étape de dissolution.

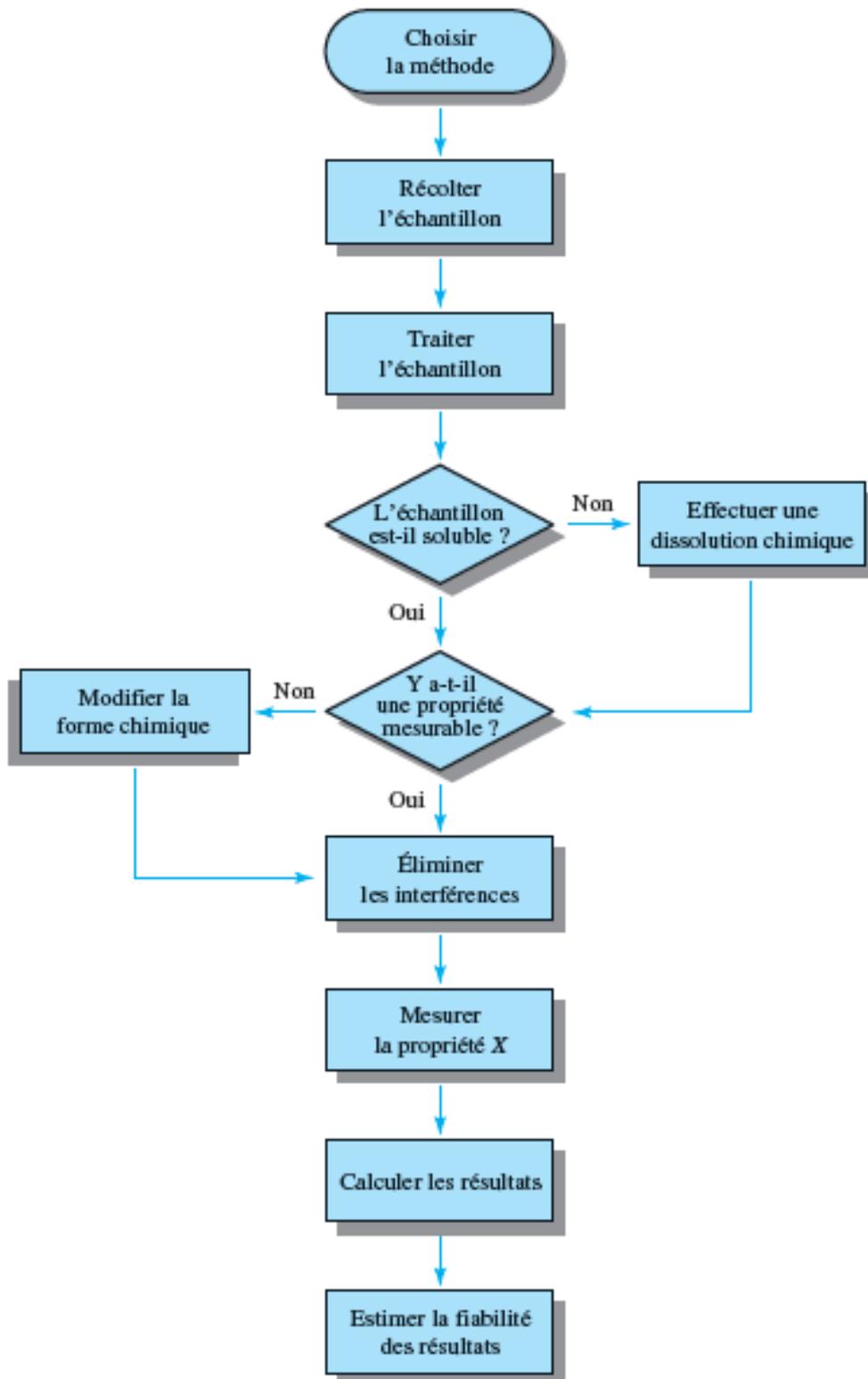


Figure II-1 Schéma général représentant les principales étapes d'une analyse^[16]

L'organigramme montre un exemple des étapes d'une analyse quantitative. Il y a plusieurs chemins possibles à travers ces étapes. Dans l'exemple le plus simple

représenté par le trajet central, on choisit une méthode, on obtient et on traite l'échantillon, on le dissout dans un solvant adéquat, on mesure une propriété de l'analyte, on calcule les résultats et on estime leur fiabilité. Selon la complexité de l'échantillon et de la méthode choisie, il peut être nécessaire de choisir plusieurs autres trajets.

II.3.1. Échantillonnage

Il existe de très nombreuses méthodes de mesure. Le choix de l'une d'entre elles vaguier le choix de la méthode de traitement qui sera préalablement appliquée à l'échantillon analytique. Le traitement de l'échantillon analytique constitue en règle générale l'étape clef de la méthode d'analyse : elle contient la majeure partie de l'erreur analytique et représente un facteur limitant en termes de rapidité et d'automatisation. Et pour donner des résultats significatifs, une analyse doit être effectuée sur un échantillon qui a la même composition que l'ensemble du matériau dont il a été prélevé. [16]

II.3.2. Étalonnage et mesure de la concentration

Tous les résultats analytiques dépendent de la mesure finale X d'une propriété physique ou chimique de l'analyte, cette propriété doit varier d'une manière connue et reproductible avec la concentration c_A de l'analyte. Idéalement, la grandeur mesurée est directement proportionnelle à la concentration, donc, $c_A = kX$ où k est un facteur constant. À quelques exceptions près, les méthodes analytiques nécessitent la détermination empirique de k à l'aide d'étalons chimiques pour lesquels c_A est connu. La détermination de k est donc une étape importante dans la plupart des analyses ; on l'appelle un étalonnage. [16]

II.4. Performances et critères de choix d'une méthode d'analyse

Le choix d'une méthode analytique se repose sur les critères suivants :

- Limites de détection et de quantification
- Justesse et fidélité (répétabilité) ; exactitude et reproductibilité
- Domaine de linéarité et sensibilité
- Robustesse
- Spécificité, rapidité et aptitude à l'automatisation
- Coût (investissement et fonctionnement) [16]

Chapitre III :

Les techniques d'analyses

III. Les techniques d'analyse

III.1. La spectroscopie UV-Visible

La technique de spectrophotométrie ou d'absorptiométrie 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 Beer-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.

Cette méthode est basée sur l'utilisation d'un spectrophotomètre qui détermine l'absorption d'une solution pour une longueur d'onde donnée ou pour une plage de longueurs d'ondes judicieusement choisie.^[17]

III.1.1. Principe

Le domaine spectral concerné est subdivisé en trois plages appelées proche UV, visible et très proche IR (185-400 ; 400-800 ; 800-1100 nm ; Figure III.1). La plupart des spectrophotomètres commerciaux recouvrent la gamme allant de 190 à 950 nm. L'absorption des rayonnements par les molécules dans cette gamme de longueur d'onde est due au passage du niveau fondamental à un niveau excité sous l'effet du rayonnement ; plus précisément au passage d'un électron d'un niveau électronique à un autre niveau électronique d'énergie supérieure. Le document de base fourni par les spectrophotomètres, appelé spectre, correspond au tracé des variations de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde des photons incidents.

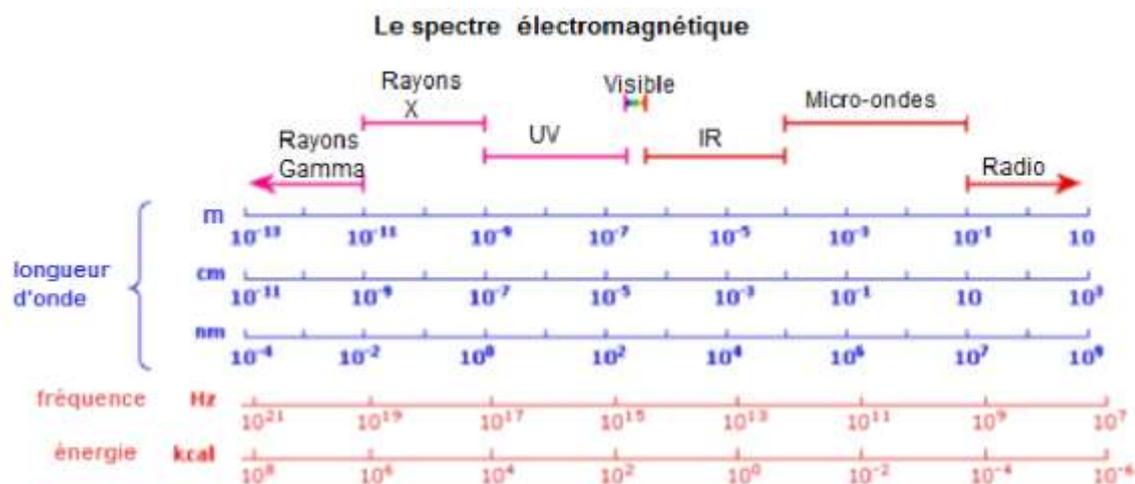


Figure III-1 Le spectre électromagnétique

III.1.2. Les spectres dans l'UV

Les spectres dans l'UV / visible donnent la transmittance ou l'absorbance de l'échantillon analysé en fonction de la longueur d'onde du rayonnement ou parfois du nombre d'onde, son inverse. La transmittance, notée T , est donnée par :

$$T = \frac{I}{I_0} \times 100$$

où I_0 est l'intensité incidente et I , l'intensité transmise. L'absorbance est définie par :

$$A = -\log T$$

Cette dernière grandeur est très utile en analyse quantitative par application de la loi de Beer-Lambert. Plus un composé est absorbant, plus la transmittance est faible et plus l'absorbance est élevée.

III.1.3. Origine des absorptions

L'absorption dans le domaine UV / visible est due au passage d'un niveau électronique à un autre d'énergie supérieure avec changement des niveaux de vibration et de rotation ; au cours de ce processus, un électron passe d'une orbitale moléculaire à une autre d'énergie supérieure. Nous allons dans un premier temps ne considérer que les composés de la chimie organique. Seules les orbitales moléculaires construites à partir d'orbitales atomiques et p sont à prendre en compte^[18].

III.1.4. Appareillage

Il existe dans le commerce différents modèles de spectrophotomètres. Tout d'abord les spectrophotomètres de type **monofaisceau** dont un schéma de principe est représenté sur la figure III.2. Il y a deux possibilités selon que l'on travaille en faisceau monochromatique ou non.

Source lumineuse ==> Echantillon ==> Système dispersif ==> détecteur polychromatique

Il y a, dans ce cas, acquisition instantanée de l'ensemble du spectre. Le système dispersif peut être un prisme et le détecteur une barrette de photodiodes.

Source lumineuse ==> Monochromateur ==> Echantillon ==> détecteur

On acquiert le spectre en effectuant un balayage en longueur d'onde à l'aide du réseau monochromateur.

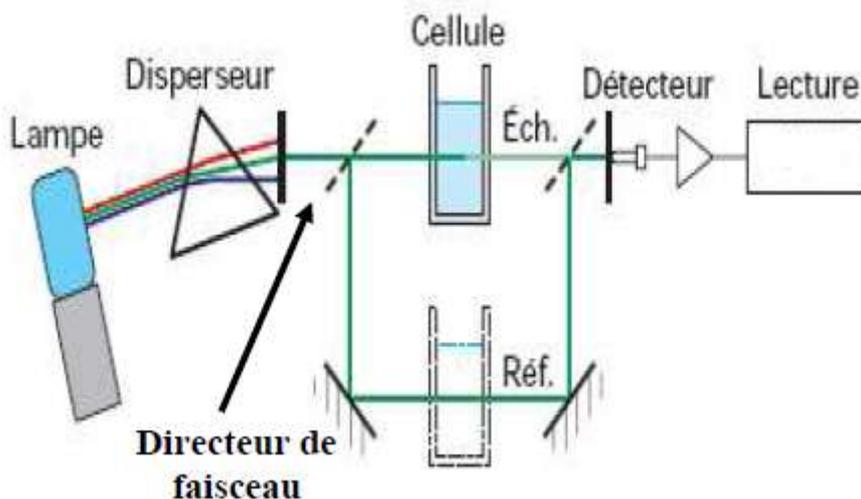


Figure III-2 Représentation schématique d'un spectrophotomètre.

Notion de blanc

Lorsqu'une espèce chimique est solubilisée dans un solvant et placée dans une cellule de mesure, l'absorption mesurée correspond à trois absorptions différentes :

- l'absorption due à la cellule qui peut être en verre, en quartz ou en polymère ;
- l'absorption due au solvant ;
- l'absorption due à l'espèce chimique dissoute.

Les deux premières absorptions ne sont pas dues à l'espèce analysée. Il faut donc les retrancher. Pour ce faire, on mesure l'absorbance de la cellule avec du solvant et on soustrait l'absorbance ainsi obtenue (le blanc) à l'absorbance mesurée avec l'espèce que l'on veut étudier. Ceci est rendu possible par l'additivité des absorbances.

Il est nécessaire de faire un blanc lorsqu'on utilise un appareil monofaisceau.

Il y a ensuite les spectrophotomètres à **double faisceau** avec lesquels il n'est pas nécessaire de faire des blancs ou des lignes de bases. Un faisceau traverse le compartiment échantillon et le second le compartiment référence. La soustraction du blanc est faite automatiquement par le logiciel de traitement.

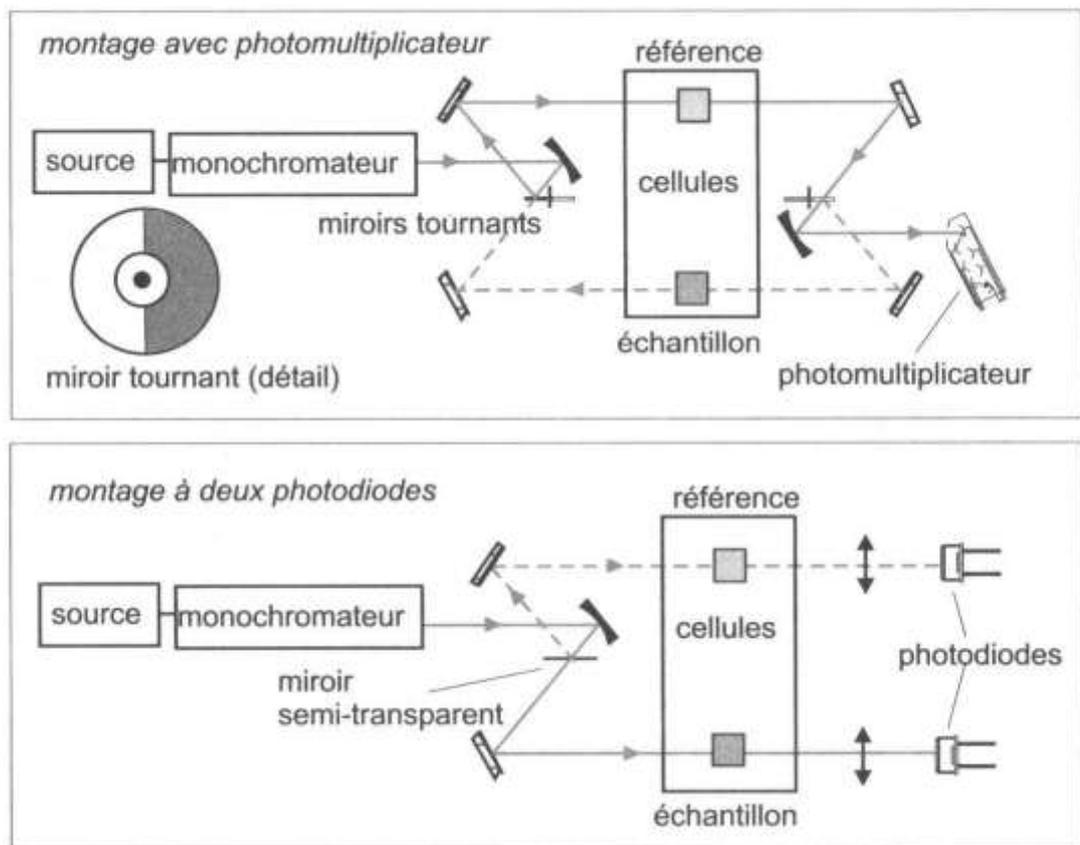


Figure III-3 Représentations schématiques de spectrophotomètres de type double faisceau avec deux technologies différentes pour la détection. [19]

III.1.4.a. Les sources lumineuses

Deux sources sont d'utilisation courante dans ce domaine :

- la lampe à incandescence à filament de tungstène et enveloppe de verre de silice pour la partie visible du spectre ;
- la lampe à décharge au deutérium sous moyenne pression pour les longueurs d'onde plus courtes. On opère le changement de lampe vers 350 nm

On utilise également des lampes à décharge au xénon pour la partie visible du spectre. Pour certains appareils dont la gamme spectrale est limitée à 300 – 1100 nm, il n'y a qu'une lampe au xénon.

III.1.4.b. Les monochromateurs

Le monochromateur est utilisé pour extraire du rayonnement émis par les sources une bande spectrale très étroite dont on peut faire varier la longueur d'onde. Les montages actuels utilisent un réseau plan ou concave comportant 1200 traits par mm dont la rotation permet de balayer la zone spectrale entre les limites définies par l'opérateur. La résolution, largeur de la bande spectrale sélectionnée, est de l'ordre de quelques nm (2 nm pour les bons spectrophotomètres commerciaux) [18].

III.1.4.c. Les détecteurs

Les détecteurs sont soit des barrettes de photodiode lorsqu'on utilise un système dispersif soit des photomultiplicateurs.

III.1.5. Analyse qualitative

Par définition, la spectrométrie UV / Visible s'applique à des produits contenant des groupements chromophores ayant une structure électronique susceptible, par absorption de rayonnement lumineux, de passer à des niveaux d'énergie excités.

En milieu organique, il s'agit principalement des molécules contenant :

- un ou plusieurs noyaux aromatiques ;
- des groupements C=O (aldéhydes ; cétones) ;
- des groupements N=O ;
- des groupements N=N.

Les doubles liaisons C=C uniques ont une absorption vers 180-200 nm et sont plus difficiles à observer. Mais dès que deux doubles liaisons sont conjuguées la bande d'absorption se déplace vers la plage 250-400 nm.

En analyse minérale, on caractérise aussi des ions, généralement en provoquant une absorbance très spécifique avec un réactif approprié.

La connaissance du spectre d'absorption dans ce domaine de longueur d'onde n'est pas suffisante pour déterminer la nature et la structure des composés. Tout d'abord un spectre ne présente généralement que peu de bandes et ces bandes, par leur seule position, ne sont pas caractéristiques ; des groupements chromophores différents peuvent

très bien absorber la même longueur d'onde en raison des déplacements dus à leur environnement

III.1.6. Analyse quantitative

En revanche dès que le spectre d'une molécule (d'un groupement chromophore) ou d'un ion dans un complexe adapté est connu, il est tout à fait possible de faire de l'analyse quantitative. On applique alors la loi de Beer-Lambert :

$$A = Lc\varepsilon$$

A = absorbance, l = longueur du trajet optique dans la solution, c = concentration en espèce absorbante et ε = coefficient d'absorption. L'absorbance est une grandeur sans dimension donc si la longueur du trajet optique est exprimée en cm alors le produit de la concentration et du coefficient d'absorption doit être exprimé en cm^{-1} . Si c est exprimée en $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ alors les unités de ε sont des $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$: ε est le coefficient d'absorption molaire. Si c est exprimée en $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ alors les unités de ε sont des $\text{L}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$: ε est le coefficient d'absorption massique.

III.1.7. Les avantages de la spectroscopie UV-visible

Les avantages sont nombreux :

- ❖ un large domaine d'application (chimie minérale, organique, biochimie, ...); 90% des analyses médicales reposent sur de la spectrométrie UV-visible,
- ❖ une grande sensibilité: les limites de détection atteignent couramment 10^{-4} à 10^{-5} M et jusqu'à 10^{-6} M après certaines modifications,
- ❖ une sélectivité largement adaptable: il existe souvent une longueur d'onde que seul le corps à doser absorbe, ce qui dispense d'une séparation chimique des composants,
- ❖ une grande précision: les erreurs ne dépassent pas 5% et peuvent être réduites à quelques dixièmes de pour-cent sous certaines précautions,
- ❖ la simplicité et la rapidité d'utilisation. [35]

III.1.8. Les inconvénients de la spectroscopie UV-visible

- ❖ Le faisceau incident peut être absorbé par des éléments intermédiaires :
 - par la cuve: le verre absorbe la plus grande partie du spectre IR et le lointain UV,

- par des fibres optiques (si l'appareil en comporte) à coeur silice,
- par l'oxygène de l'air: en dessous de 190 nm l'absorption par l'oxygène trouble systématiquement toutes les mesures,
- par les impuretés sur le trajet de la lumière : la vapeur d'eau, le CO₂ atmosphérique
- parasitent la mesure sur les appareils à simple rayon,
- par le solvant:
- ❖ Déviation de la loi de Beer-Lambert

De nombreux paramètres peuvent provoquer une déviation de la loi de Beer-Lambert.

Celle-ci n'est plus vraie quand la concentration devient trop élevée, quand une réaction modifie la composition ou le pH, ou quand il reste des impuretés. En outre elle doit être adaptée en cas de liaisons hydrogène avec le solvant, de solvation, d'interactions molécule-molécule aux fortes concentrations, ou de fluorescence.^[35]

III.2. La spectrométrie d'absorption atomique

III.2.1. Principe

L'absorption atomique est un processus qui se produit lorsqu'un atome appartenant à l'état fondamental passe à l'état excité par l'absorption d'une énergie, sous la forme d'un rayonnement électromagnétique, qui correspond à une longueur d'onde spécifique. Le spectre d'absorption atomique d'un élément est constitué d'une série de raies de résonance, toutes originaires de l'état électronique fondamental et finissent dans différents états excités. En général, la raie de la transition entre l'état fondamental et le premier état excité définit la plus forte capacité d'absorption, et c'est la raie habituellement utilisée. Les transitions entre l'état fondamental et l'état excité se produisent uniquement lorsque le rayonnement incident, provenant d'une source lumineuse, est exactement égale à la fréquence d'une transition spécifique. Une partie de l'énergie de la radiation incidente I_0 est absorbée. Le rayonnement émis est donné par I

$$I = I_0 e^{-\epsilon l}$$

Où ϵ est le coefficient d'absorption de l'élément à analyser et l est la longueur du trajet horizontal du rayonnement à travers la chambre d'absorption.

L'absorption atomique est déterminée par la variation de la puissance rayonnante du faisceau incident en présence et en absence d'atomes analytes dans l'atomiseur. La largeur de la raie émise par la source lumineuse doit être plus petite que la largeur de la raie absorbée de l'analyte. La quantité d'énergie absorbée, à partir d'un faisceau de rayonnement pour la longueur d'onde d'une raie de résonance, augmentera avec l'augmentation du nombre d'atomes de l'élément sélectionné dans la chambre d'absorption. La relation entre la quantité de lumière absorbée et la concentration de l'analyte présent dans les standards peut être déterminée. On peut déterminer les concentrations des échantillons en comparant les quantités de rayonnement absorbé par ces derniers avec la quantité de radiation absorbé par les standards. La Lecture de l'instrument peut être calibrée de façon à afficher les concentrations de l'échantillon directement. [20]

III.2.2. Appareillage

Les instruments de base pour la spectrométrie d'absorption atomique comportent quatre parties principales: Le faisceau lumineux issu de la source (1) traverse la chambre d'absorption (flamme ou four) (2) dans laquelle l'élément se trouve porté à l'état atomique, avant d'être focalisé sur la fente d'entrée d'un monochromateur (3) qui sélectionne un intervalle très étroit de longueurs d'onde. Le trajet optique se termine sur la fenêtre d'entrée du détecteur (4) (Figure III.4). [20]

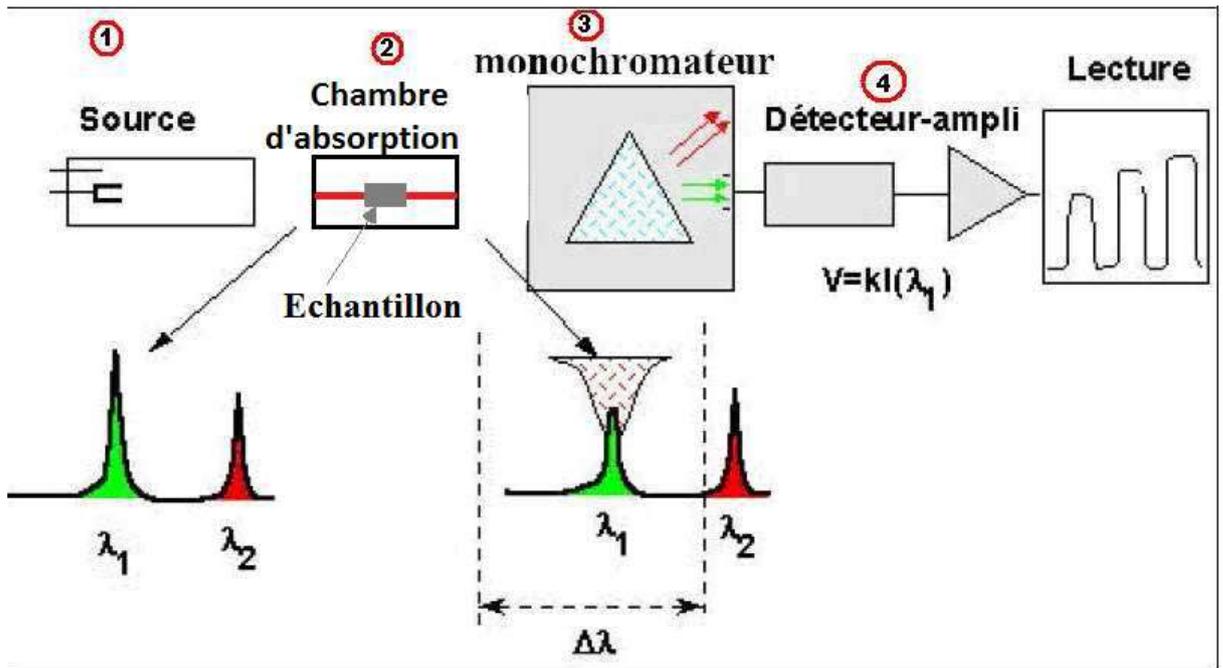


Figure III-4 Les instruments de base pour la spectrométrie d'absorption atomique.

Il existe également deux types de spectromètre : le Mono faisceau et le double faisceau, le deuxième est plus performant que le premier comme le montre le schéma suivant :

La lecture dans le cas du double faisceau représente le rapport de l'échantillon et de faisceau de référence, ceci permet de gagner une meilleure stabilité du signal

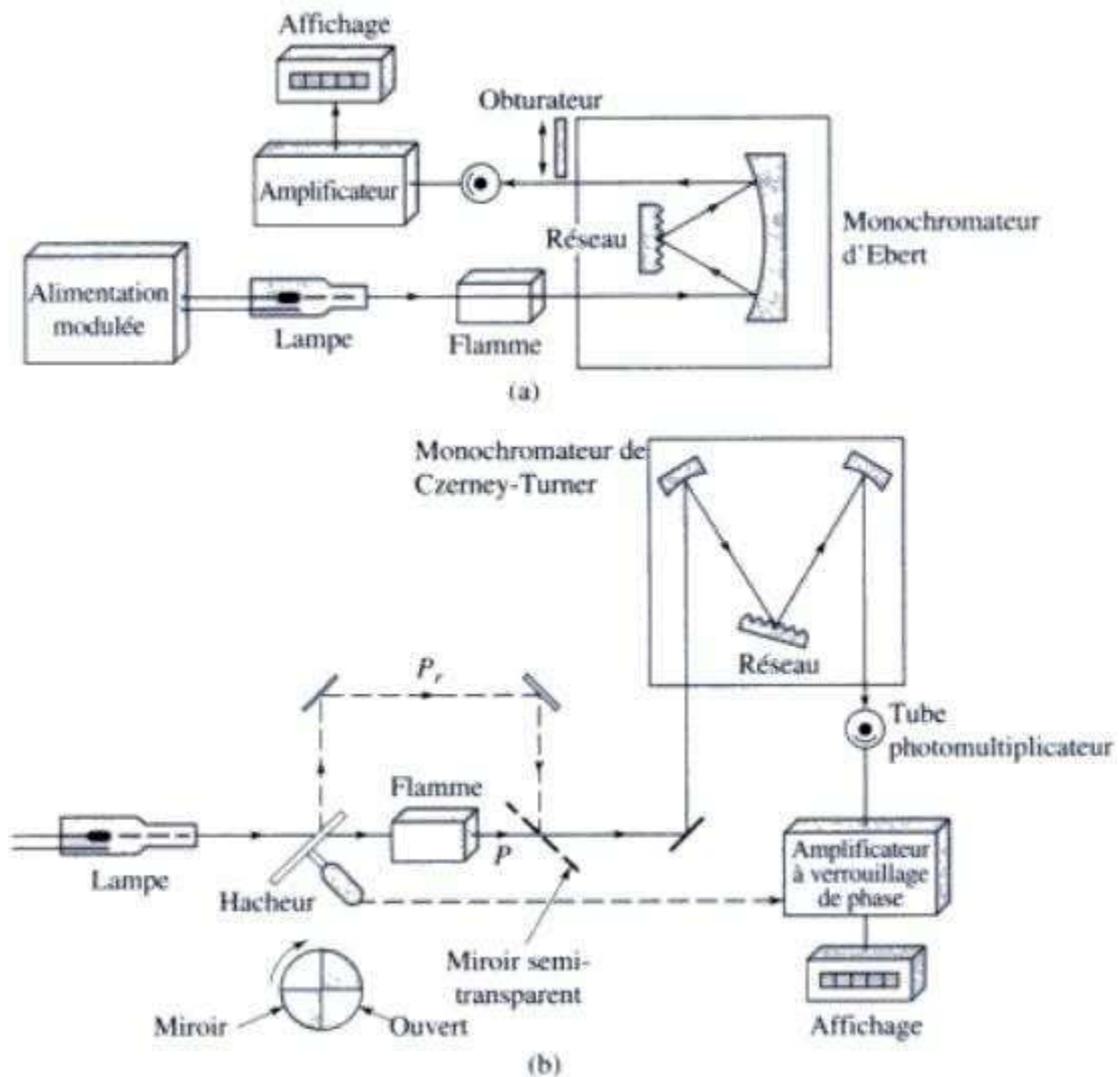


Figure III-5 Spectrophotomètres de flamme : (a) appareil à simple faisceau (b) appareil à double faisceau.^[21]

III.2.2.a. Source lumineuse

Elle consiste à émettre une radiation de résonance par l'élément même qu'on veut doser

Les sources d'émission doivent être stables dans le temps, présenter une luminance élevée pour le spectre de l'élément avec un fond continu faible et enfin avoir une durée de vie assez longue. Elles sont généralement constituées de lampe à cathode creuse ou lampe à décharge électronique.^[22]

- **Les lampes à cathode creuse**

Elle existe pratiquement pour tous les éléments métalliques, notamment les métaux lourds. Dans une lampe à cathode creuse commerciale, la cathode possède une forme cylindrique creuse, fermée sur un côté. La lampe est scellée et contient un gaz rare (Argon ou Néon) à une pression de quelques mbar. Pour une intensité électrique de 10 mA (à environ 500 V) on a :

Une émission d'électrons hautement énergétiques à la cathode qui provoque une ionisation du gaz de remplissage (Argon ou Néon), les cations formés bombardent ensuite la cathode ce qui provoquera éjection d'un atome de métal excité, le retour à l'état fondamental de ce dernier s'accompagnera d'une émission d'énergie sous forme d'une radiation spécifique. [23]

- **Les lampes à décharge électronique**

Les lampes à décharge ont été surtout utilisées pour l'analyse des éléments alcalins et volatils. Elles sont remplacées, à l'heure actuelle, par les lampes à cathode creuse ou les lampes sans électrode. [24]

- **Autres sources lumineuses**

- Lampe à décharge sans électrode
- Super lampe et ultra lampe
- Lampe à vapeur de mercure.

III.2.2.b. Introduction des échantillons en solution

En général, les échantillons destinés à une analyse par spectrométrie atomique sont pour la plupart dissouts en milieu aqueux et introduit dans l'atomiseur par un nébuliseur, celui-ci aspire l'échantillon liquide à travers un capillaire par un flux de gaz à haute pression qui s'écoule autour de l'extrémité du tube (effet Bernoulli). La vitesse très élevée du gaz provoque la rupture du liquide en fines gouttelettes de dimension variées, qui sont alors entraînées dans l'atomiseur. [22]

III.2.2.c. Chambre d'absorption

Les chambres d'absorption les plus utilisées en spectrométrie sont la flamme et le four graphite qui sont capables, à partir d'éléments présents en solution, de fournir des atomes libres en proportion suffisante pour utiliser la technique d'absorption.

Il existe également la méthode FIAS (Flow Injection Atomic Spectrometry) et FIAS Hydrures/Mercure dans certains cas particuliers.

III.2.2.d. La flamme (atomiseur)

En SAA par flamme, les solutions d'échantillon sont généralement nébulisées grâce à un capillaire et un venturi dans une chambre de pulvérisation et l'aérosol produit est conduit, accompagné de la combustion résultant du mélange gaz et oxydant, dans un brûleur approprié.

Il faut noter que seulement 10% de la solution se retrouvent dans la flamme et qu'après des phénomènes complexes de vaporisation, dissociation, recombinaison, on obtient une proportion plus ou moins forte d'atomes libres susceptibles d'absorber le rayonnement.

C'est pour cela que l'on est obligé de préparer des étalons ayant une composition (une matrice) aussi voisine que possible que celle des échantillons afin de maîtriser au mieux les phénomènes physico-chimiques (nébulisation, vaporisation, réactions chimiques) qui interviennent dans l'obtention des atomes libres à l'état fondamental. [22]

III.2.2.e. Atomiseur électrothermique (four graphite)

Après insertion de l'échantillon sur une plate-forme montée dans l'atomiseur électrothermique, une séquence de chauffage est initiée, le tube est chauffé par effet Joule. Le procédé d'atomisation se déroule en trois étapes

- Séchage où l'échantillon est chauffé pendant 20 à 30 s à 110 ° C afin d'évaporer les solvants ou des composant très volatile de la matrice.
- La décomposition s'effectue à une température intermédiaire (souvent 500 ° C) pour la volatilisation des composants réfractaires de la matrice ainsi que la pyrolyse des composés organiques (les graisses et les huiles). La température de calcination ne doit pas être trop élevée ou maintenue trop longtemps, sinon il y a risque de perdre l'analyte.

• Dans l'atomisation, la puissance maximale est appliquée pour monter la température du four aussi rapidement que possible à la température d'atomisation sélectionnée. Le résidu analyte se volatilise et se dissocie en atomes libres qui absorbent la lumière de la source SAA. Le signal d'absorption transitoire doit être mesuré rapidement.

L'atomiseur électrothermique offre plusieurs caractéristiques intéressantes par rapport à la flamme :

- Une faible quantité d'analyte de l'ordre de (10^{-6} à 10^{-8} g) est nécessaire.
- Les phases solides peuvent être analysées directement, très souvent, sans prétraitement.
- Le niveau de bruit de fond est très bas.
- Augmentation de la sensibilité car la production d'atomes analytes libres est plus importante que dans la flamme. [23]

III.2.2.f. Monochromateur

Le faisceau incident (source émise) est un spectre de raies qui contient : les raies de l'élément à doser et les raies du gaz de remplissage, les raies d'éventuelles impuretés ainsi que les raies de l'atomiseur (flamme) par conséquent, c'est une lumière polychromatique. Le rôle du monochromateur consiste à éliminer toute la lumière, quelle que soit son origine, ayant une longueur d'onde différente de celle à laquelle on travaille pour avoir un faisceau monochromatique. [25]

III.2.2.g. Détecteur et dispositif de mesure

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

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

- Les détecteurs thermiques
- Les détecteurs pyroélectriques
- Le photomultiplicateur.

La plupart des spectromètres modernes utilisent comme détecteur un photomultiplicateur relié à un étage d'amplification, le flux lumineux reçu par le photomultiplicateur n'est pas directement proportionnel à la concentration de l'élément à doser. En effet l'absorbance n'est proportionnelle à la concentration que dans un domaine analytique limité et qu'au-delà d'une certaine concentration la droite s'incurve. Les appareils modernes comportent généralement un microprocesseur permettant une correction mathématique des différentes interférences.

III.2.3. Avantages de la SAA

- ❖ Haute sensibilité (peut détecter à l'ordre de 10^{-12} g).
- ❖ Grande spécificité.
- ❖ Faible quantité de substance nécessaire (1 ml de la solution peut suffire).
- ❖ Rapidité et facilité de préparation des solutions étalons. [36]

III.2.4. Inconvénients de la SAA

- ❖ Nécessité d'utiliser pour chaque élément à doser une source caractéristique.
- ❖ Technique d'analyse destructrice.
- ❖ Domaine d'application limité presque exclusivement aux métaux (Cu, Zn, Pb, Cr, Fe, Cd, etc....).
- ❖ Nécessité d'avoir des concentrations assez faibles. [36]

III.3. La spectroscopie infrarouge

III.3.1. Définition et principe

La spectrométrie infrarouge est la mesure de la diminution de l'intensité du rayonnement qui traverse un échantillon en fonction de la longueur d'onde. Le rayonnement infrarouge dispense suffisamment d'énergie pour stimuler les vibrations moléculaires à des niveaux d'énergie supérieurs. La spectrométrie infrarouge s'utilise principalement pour l'analyse qualitative d'une molécule en mettant en évidence la présence de liaisons entre les atomes (fonctions et groupements). La majorité des applications se situe entre 2,5 et 15 μm soit en nombre d'ondes de 4000 cm^{-1} à 670 cm^{-1} (IR moyen).

En plus du mouvement de vibration, chaque molécule diatomique possède un mouvement de rotation, d'énergie moindre, qui induit l'existence d'une structure fine des transitions. Ceci implique une multiplication des raies qui peut devenir une bande si la

résolution devient insuffisante. Pour observer cette structure fine, il est nécessaire de travailler en phase gazeuse afin de permettre aux différentes molécules de tourner librement sans changer trop souvent d'état rotationnel lors d'une collision avec une autre molécule

Un spectre infrarouge est traditionnellement présenté en transmission (fraction de l'intensité transmise par rapport à l'intensité incidente) exprimée en pourcentage et l'axe des abscisses en fonction du nombre d'onde (inverse de la longueur d'onde), sur un axe dirigé vers la gauche. La loi de Beer-Lambert ($A = f[C]$) est vérifiée en infrarouge, ce qui en fait une méthode d'analyse quantitative.^[26]

III.3.2. Appareillage^[27]

Il existe deux grands types d'appareils. Leurs différences résident essentiellement dans le système de sélecteurs de longueurs d'onde.

III.3.2.a. Spectromètres dispersifs

Les premiers spectromètres infrarouges sont de type dispersif. Ces appareils sont conçus selon le schéma de principe représenté sur la figure III.6 :

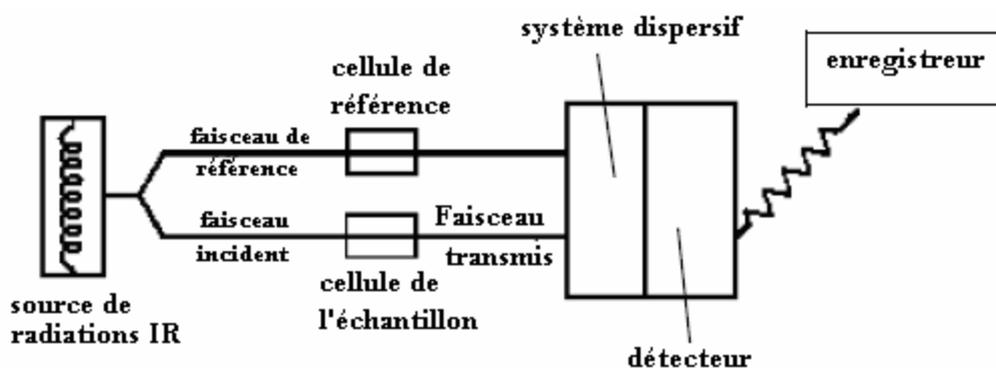


Figure III-6 Schéma de principe d'un spectromètre IR dispersif

Ces instruments séparent les fréquences de l'énergie émise à partir de la source infrarouge à l'aide d'un prisme (en chlorure de sodium utilisable jusqu'à 650 cm^{-1} ou en bromure de potassium utilisable jusqu'à 400 cm^{-1}) ou de réseaux, éléments dispersifs plus efficaces (bloc de silice sur lequel on a gravé des traits, métallique en surface).

Le détecteur mesure la quantité d'énergie pour chaque fréquence qui passe à travers l'échantillon. Il en résulte un spectre qui est le tracé de l'intensité en

fonction du nombre d'onde $I = f(\nu)$. Les détecteurs utilisés antérieurement étaient de type thermique (thermocouples).

Les inconvénients de ces appareils sont :

- la relative lenteur des mesures (étant donné que l'instrument mesure chaque fréquence individuellement, l'enregistrement d'un échantillon prend de 10 à 15 minutes)
- la relative insensibilité (la détection nécessite une quantité raisonnable de produit pour une analyse exploitable). Actuellement, il est nécessaire de détecter 0,01% d'un composé dans une matrice ou 10 ppb d'une substance dans l'air.
- la complexité mécanique (existence de certaines parties mobiles toutes sujettes à des problèmes de casse mécanique).

III.3.2.b. Spectromètres à transformée de Fourier (FT-IR) (non dispersifs)

Les spectromètres FT-IR ont été développés pour apporter une réponse aux limitations des spectromètres dispersifs. La difficulté principale à résoudre était celle de la lenteur de l'acquisition. Il était indispensable d'imaginer un dispositif mesurant toutes les fréquences *simultanément*. Ce dispositif est l'*interféromètre*.

❖ Fonctionnement du spectromètre FT-IR

Un spectromètre FT-IR comporte essentiellement cinq parties (Figure III.7) :

- Une source lumineuse
- Un dispositif permettant de générer les interférences : l'interféromètre
- Un compartiment échantillon qui permet d'accueillir plusieurs types d'accessoires (porte-échantillon) dépendant du mode de mesures utilisé (réflexion ou transmission).
- Un détecteur ou capteur photosensible : le spectromètre FT-IR peut comporter un ou plusieurs détecteurs, pouvant être de type

- pyroélectrique (générant un courant proportionnel au différentiel de température entre les 2 faces du détecteur) comme les détecteurs DTGS (Deuterated Triglycine Sulfate),
- photoélectrique (générant une différence de potentiel par l'absorption de photons) comme les détecteurs MCT (Mercure Cadmium Tellure) qui sont constitués d'un monocristal en alliage de mercure-cadmium-tellure déposé sur un support inerte.

Enfin, le convertisseur analogique numérique qui interroge le détecteur à des intervalles réguliers et transforme le signal analogique en un signal numérique manipulable par le système informatique.

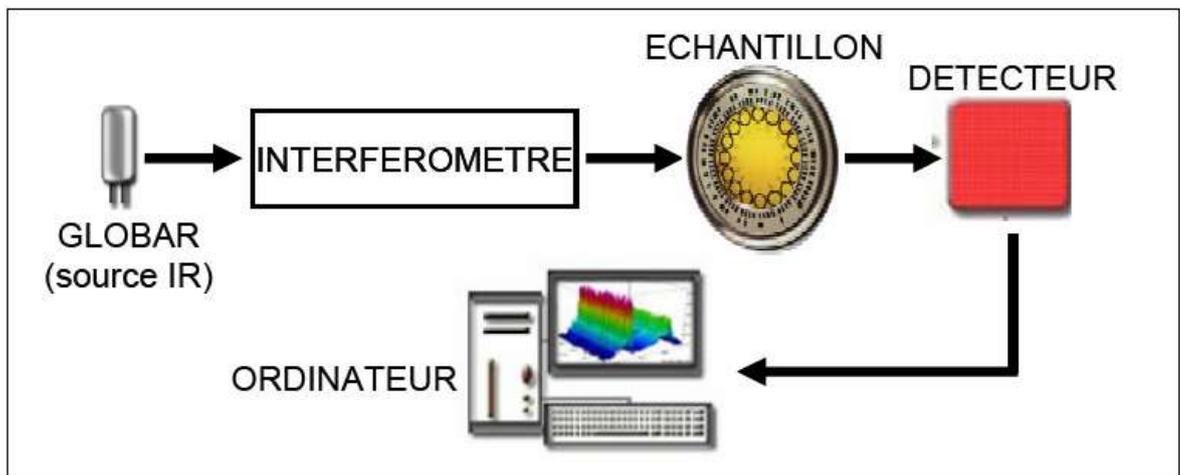


Figure III-7 Schéma de principe d'un spectromètre FT-IR

❖ Génération du spectre FT-IR

Le processus de génération du spectre de l'échantillon comporte 4 étapes

- 1 - enregistrement d'un interférogramme simple-faisceau de référence sur le support porte-échantillon
- 2 - enregistrement d'un interférogramme simple-faisceau de l'échantillon
- 3 - transformation de Fourier inverse des interférogrammes et opérations post-Fourier
- 4 - calcul du spectre d'absorbance (ou de transmittance) à partir des spectres simple faisceau

III.3.3. Avantages de la spectroscopie FT-IR

- ✓ Rapidité: du fait d'une mesure simultanée de toutes les fréquences, la mesure dure quelques secondes. Un spectre de 800-8000 cm^{-1} de résolution de 2 cm^{-1} , mesuré en 30 minutes sur un spectromètre dispersif, sera collecté en 1 seconde au même rapport signal/bruit.
- ✓ Reproductibilité et fiabilité
- ✓ Haute résolution spectrale
- ✓ Simplicité mécanique : la seule partie mobile de l'instrument est le miroir mobile.
- ✓ Calibration interne : ces spectromètres sont auto-calibrés et ne nécessitent jamais de recalibration par l'utilisateur. Un laser He-Ne permet de repérer avec précision la position du miroir mobile.
- ✓ Sensibilité : la sensibilité est très largement améliorée par rapport aux systèmes dispersifs. La possibilité de réaliser plusieurs acquisitions permet d'améliorer considérablement le rapport signal/bruit. La très bonne sensibilité permet d'envisager des applications en **contrôle qualité** (identification de contaminants par exemple).

III.3.4. Analyse quantitative

Le principe de l'analyse quantitative par absorption IR repose (comme dans le cas de l'absorption atomique et de l'absorption UV-Vis) sur la loi de Beer-Lambert. Cette loi fournit une relation mathématique entre le rayonnement infrarouge absorbé par l'échantillon et la concentration de l'échantillon.

Avec A l'absorbance, ϵ le coefficient d'absorption molaire ($\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$), l la longueur du trajet optique (cm) et c la concentration molaire ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)

En pratique, la loi de Beer-Lambert est très régulièrement sujette à des écarts pour les raisons suivantes :

- **La condition de monochromaticité** : difficile à respecter

Les sources IR émettent peu d'énergie si bien que pour obtenir un signal suffisant au niveau du détecteur on doit émettre des faisceaux plus larges (en longueur d'onde). De

plus, les bandes d'absorption IR sont nettement plus fines que les bandes d'absorption UV-Vis et sont donc plus difficiles à isoler.

- **La lumière diffuse dans le monochromateur** : difficile à éliminer

La lumière diffuse (parasite) dans le monochromateur peut atteindre un niveau gênant. Dans le domaine des grandes longueurs d'onde, l'énergie de la source devient de plus en plus faible, alors que la lumière totale entrant dans le monochromateur est élevée : la lumière parasite est proportionnelle à cette lumière totale.

- **La planéité et le parallélisme des fenêtres** : difficiles à obtenir.

Pour réaliser des mesures en absorption IR quantitatives, on utilise des courbes d'étalonnage empiriques. Généralement d'autres techniques (comme l'absorption, UV-Vis) sont privilégiées pour réaliser des analyses quantitatives^[28]

III.4. La chromatographie

III.4.1. Principe de la chromatographie

La chromatographie est une méthode de séparation des constituants d'un mélange très complexe. Il existe trois principaux types de chromatographie :

- la chromatographie en phase gazeuse (CPG)
- la chromatographie en phase liquide à haute performance (HPLC)
- la chromatographie en couche mince (CCM).

Les deux premières méthodes peuvent être assez largement décrites par des théories communes. Dans les deux cas, un fluide appelé phase mobile parcourt un tube appelé colonne. Cette colonne peut contenir des "granulés" poreux (colonne remplie) ou être recouverte à l'intérieur d'un film mince (colonne capillaire). Dans les deux cas, la colonne est appelée phase stationnaire. A l'instant initial, le mélange à séparer est injecté à l'entrée de la colonne où il se dilue dans la phase mobile qui l'entraîne à travers la colonne.

Si la phase stationnaire a été bien choisie, les constituants du mélange, appelés généralement les solutés, sont inégalement retenus lors de la traversée de la colonne.

De ce phénomène appelé rétention il résulte que les constituants du mélange injecté se déplacent tous moins vite que la phase mobile et que leurs vitesses de déplacement sont différentes. Ils sont ainsi élués de la colonne les uns après les autres et donc séparés.

Un détecteur placé à la sortie de la colonne couplé à un enregistreur permet d'obtenir un tracé appelé chromatogramme. En effet, il dirige sur un enregistreur un signal constant appelé ligne de base en présence du fluide porteur seul ; au passage de chaque soluté séparé il conduit dans le temps à l'enregistrement d'un pic.

Dans des conditions chromatographiques données, le "temps de rétention" (temps au bout duquel un composé est élué de la colonne et détecté), caractérise qualitativement une substance. L'amplitude de ces pics, ou encore l'aire limitée par ces pics et la prolongation de la ligne de base permet de mesurer la concentration de chaque soluté dans le mélange injecté.

III.4.2. La chromatographie en phase liquide à haute performance

(HPLC)^[29]

La chromatographie permet la séparation ou la purification d'un ou de plusieurs composés d'un mélange en vue de leur identification et de leur quantification.

La chromatographie en phase liquide a permis de réaliser des analyses qui n'étaient auparavant pas possible avec les techniques sur couche mince ou en phase gazeuse.

À l'origine la chromatographie en phase liquide se faisait sur des colonnes en verre. Le liquide traversait la phase stationnaire par gravité ou sous faible pression. Puis pour augmenter le débit, des manipulations ont été réalisées sous pression plus forte. C'est ce que l'on a appelé la chromatographie liquide sous haute pression (HPLC). Très rapidement le P de pression est devenu le P de performance lorsque l'on a optimisé la technique (diminution de la taille de particules de la phase stationnaire, régularité de cette phase...).

III.4.2.a. Principe

Les composés à séparer (solutés) sont mis en solution dans un solvant. Ce mélange est introduit dans la phase mobile liquide (éluant). Suivant la nature des molécules, elles interagissent plus ou moins avec la phase stationnaire dans un tube appelé colonne chromatographique.

La phase mobile poussée par une pompe sous haute pression, parcourt le système chromatographique.

Le mélange à analyser est injecté puis transporté au travers du système chromatographique. Les composés en solution se répartissent alors suivant leur affinité entre la phase mobile et la phase stationnaire.

En sortie de colonne grâce à un détecteur approprié les différents solutés sont caractérisés par un pic. L'ensemble des pics enregistrés est appelé chromatogramme.

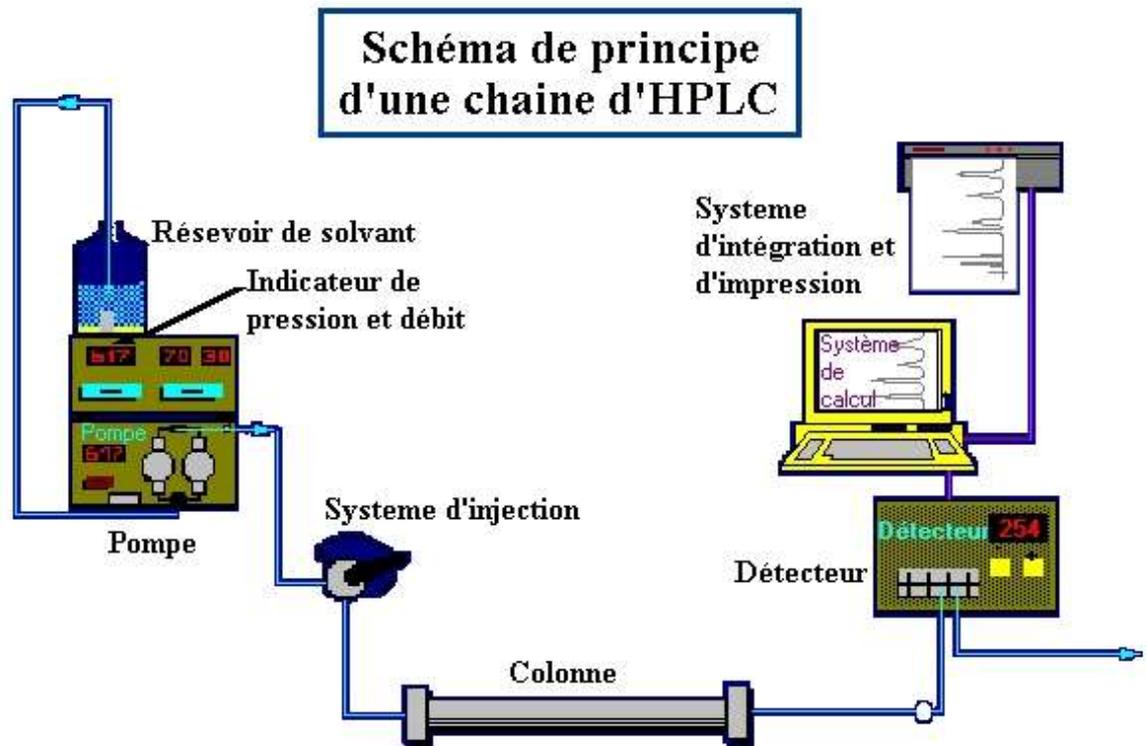
III.4.2.b. Les différents modes de séparation

Il existe différents modes de séparation en chromatographie en phase liquide :

- l'adsorption
- le partage (80% des séparations)
- l'échange d'ions
- l'exclusion

Les trois premiers types utilisent la polarité des solutés pour les séparer.

III.4.2.c. Appareillage



La phase mobile est pompée à partir d'une bouteille et parcourt en permanence le chromatographe : l'injecteur, la colonne dans le four et le détecteur. La température du four est maintenue constante. Le signal du détecteur est amplifié et enregistré.

Réservoir de la phase mobile (solvant) : Le plus souvent ce réservoir est une bouteille en verre dans lequel plonge un tube avec une extrémité filtrante en téflon. S'il est nécessaire le dégazage peut se faire par agitation puis conservation du solvant sous atmosphère d'hélium.

Pompe : Elle délivre en continu la phase mobile. Elle est définie par la pression qu'elle permet d'atteindre dans la colonne, son débit, et la stabilité du flux. Certaines pompes sont pilotées par informatique.

Injecteur : Le type d'injecteur le plus couramment utilisé comporte une vanne à boucle d'échantillonnage d'une capacité fixe (10, 20, 50 μ L...). Cette boucle permet d'introduire l'échantillon sans modifier la pression dans la colonne.

Elle possède 2 positions. La première permet le remplissage de la boucle d'injection de volume fixe (load), la seconde permet la mise en circulation de l'échantillon dans le système chromatographique (inject). Le remplissage de la boucle d'injection se fait à

l'aide d'une seringue.

Colonne : En mode analytique, les colonnes en inox ont généralement un diamètre interne de 4,6mm. La longueur est de 5,10, 15, ou 25cm. Le remplissage (en silice, silice greffée ou particules polymériques) a une granulométrie de 3, 5, ou 10µm. Le diamètre interne d'une colonne est usuellement de 4 ou 4,6 mm. Si des substances pures doivent être collectées en fin de chromatogramme des colonnes de gros diamètre seront nécessaires.

Les détecteurs

Le détecteur suit en continu l'apparition des solutés. Pour détecter, on utilise différents phénomènes physico-chimiques. Le signal obtenu est enregistré en fonction du temps. Généralement, on compare le signal obtenu pour la phase mobile et le soluté à celui de la phase mobile seule.

Le détecteur le plus utilisé en CLHP est un spectrophotomètre d'absorption UV-visible (190-600 nm) relié à la sortie de la colonne.

Il existe d'autres détecteurs :

- Réfractomètre différentiel
- UV à barrette de diodes
- Électrochimique
- fluorimétrique...

ainsi que différents types de couplage :

- Spectrométrie infrarouge
- Spectrométrie de masse
- Résonance Magnétique Nucléaire...

Intégrateurs

La chromatographie est une méthode de séparation utilisée en vue d'un dosage. Il faut donc avant tout chercher à séparer correctement les pics avant de les intégrer. Une intégration consiste à mesurer la surface sous un pic.

- la largeur attendue des pics

- le seuil d'intégration (sensibilité)

La largeur de pic est à peu près prévisible en fonction de la technique d'analyse et des conditions opératoires. Elle détermine la fréquence d'échantillonnage du signal. Le pic est alors découpé en tranches. Le seuil d'intégration est la valeur du signal à partir de laquelle le calculateur repère un début de pic.

III.4.2.d. Avantages et inconvénients de HPLC

❖ Rapidité et efficacité

Comparativement à d'autres techniques de Chromatographie, telles que TLC, HPLC est extrêmement rapide et efficace. Il utilise une pompe, plutôt que de la gravité, pour forcer un solvant liquide à travers un matériau adsorbant solide, avec différents composants chimiques à séparer qui se déplacent à des vitesses différentes. Le processus peut être complété en environ 10 à 30 minutes, et il offre une haute résolution. Il est précis et hautement reproductible. Parce que ce est en grande partie automatisé, HPLC pistes de base peuvent être effectuées avec un minimum de formation.

❖ La sensibilité et la résolution

En général, la CLHP est polyvalent et extrêmement précise en ce qui concerne l'identification et la quantification des composants chimiques. Il existe un grand nombre d'étapes, et la précision de HPLC est en grande partie vers le procédé étant automatisé et donc hautement reproductible. Cependant, HPLC ne ont une faible sensibilité pour certains composés, et certains ne peut pas être détecté comme ils sont irréversiblement adsorbés. Les substances volatiles sont mieux séparés par GC.

III.4.3. La chromatographie en phase gazeuse

La chromatographie en phase gazeuse est une technique de séparation des molécules. Elle est utilisée pour repérer les substances qui composent un mélange gazeux ou susceptibles de le devenir sans décomposition par chauffage.

III.4.3.a. Principe de la chromatographie en phase gazeuse

Les éléments gazeux ou volatils d'un échantillon sont placés dans un injecteur. Ils vont ensuite être emportés (phase mobile) par un gaz porteur qui va les amener dans la phase

stationnaire pour qu'ils y soient séparés. Il s'agit bien souvent d'un liquide ou d'un solide. Plus un élément a d'affinité avec la phase stationnaire, plus il prendra de temps pour sortir de la colonne de chromatographie. Les éléments peuvent être identifiés mais aussi quantifiés.^[30]

Le mélange à éluer est injecté à l'aide d'une seringue. Un fois vaporisés par l'injecteur, les composés sont entraînés dans la colonne par le gaz vecteur (le plus souvent He ou N₂). Suivant l'affinité avec la phase stationnaire, les composés sont séparés avant d'être détectés en sortie de colonne. Les appareils de CPG sont fréquemment couplés avec un spectromètre de masse pour l'identification des composés au fur et à mesure de leur élution.^[31]

III.4.3.b. Appareillage de CPG

Dans la configuration la plus classique, le chromatographe est équipé d'un injecteur diviseur, d'une colonne capillaire et d'un détecteur à ionisation de flamme. Les données sont traitées par un système informatique.

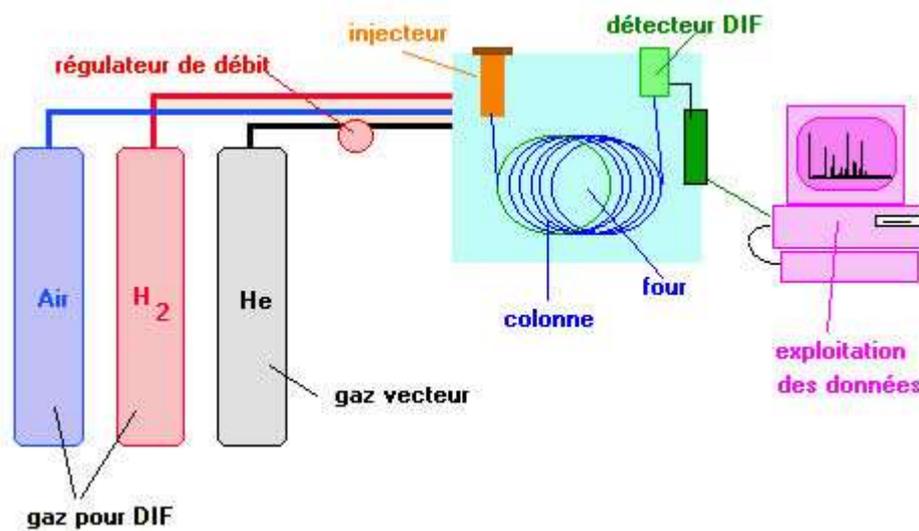


Figure III-8 Schéma d'un appareil de CPG (chromatographie en phase gazeuse), muni d'un détecteur à ionisation de flamme (DIF)^[32]

❖ L'injecteur de CPG

Les produits sont injectés grâce à des micros seringues (volume de 0,5 µL à 10 µL). On rencontre en général 2 types d'injecteurs : avec diviseur (Split) ou sans diviseur de flux (splitless).

Les injecteurs à diviseurs de flux permettent d'injecter de très faibles volumes ce qui permet de ne pas saturer la colonne. Le split correspond à un ratio entre la partie réellement injectée dans la colonne et celle dirigée vers l'extérieur de l'appareil. Le mode splitless est recommandé pour la détection de traces.

En mode splitless, la vanne de fuite est fermée pendant l'injection (de 30 secondes à 1 minute), le solvant et le soluté sont piégés en tête de colonne grâce à une faible température de four. L'augmentation de la température du four permet ensuite d'éluer les composés et le solvant qui sort le 1er.

On utilise une seringue de faible diamètre qui permet de déposer l'échantillon dans la colonne. La plupart des injections s'effectuent maintenant de façon automatisée ce qui permet d'avoir une meilleure reproductibilité^[32]

❖ Les principaux détecteurs de CPG

Les **catharomètres** : ils sont basés sur la conductibilité thermique des gaz. Ils sont universels mais peu sensibles (la quantité minimale détectée est de l'ordre de 1 à 10ng) . La réponse du détecteur est proportionnelle à la concentration en substance Ils sont non-destructif et peuvent être utilisés avec de l'Hélium ou de l'hydrogène comme gaz vecteur.

Les **FID** (Détecteur à ionisation de flamme) : c'est le plus courant des **détecteurs en CPG** grâce à sa sensibilité mais il ne convient pas aux composés inorganiques. Les composés sont brûlés dans une flamme air-hydrogène. Une électrode collecte les ions carbonés formés qui génèrent un courant d'ionisation. Après amplification, on obtient un signal proportionnel au débit-masse du soluté. Ils ont une large gamme de linéarité et détectent des quantités de substance de l'ordre de 20 à 100 pg. Comme pour le catharomètre, l'hélium et l'hydrogène peuvent être utilisés comme gaz vecteur.^[33]

❖ Autres détecteurs

Thermoionique : utilisés pour les composés azotés ou phosphorés, ou halogénés. Les composés azotés minéraux ne sont pas détectés. Gaz vecteur : azote

A capture d'électrons : détection de molécules ayant des groupements électrophiles donc ayant une grande affinité électronique. Il est particulièrement adapté aux composés

halogénés.

A **photométrie de flamme** : principalement utilisé pour les composés contenant du soufre ou du phosphore ou P. sa réponse est proportionnelle au débit massique. Gaz vecteur : N₂ ; H

Spectrométrie de masse : très sensible (moins d'1 pg) et universel. Gaz vecteur : He
Infrarouge : Assez peu sensible mais universel. Les gaz vecteurs compatibles sont l'hydrogène, l'azote et l'hélium

Photoionisation : adapté à la détection de composés ionisables. Le détecteur est très sensible et sa réponse est proportionnelle sur une large gamme à la concentration en soluté.

Plasma HF : pour la détection des gaz permanents^[33]

III.4.3.c. Avantages et inconvénients de la CPG

❖ Avantages :

- ✓ Capacité à séparer des constituants d'un mélange complexe
- ✓ Rapidité d'exécution
- ✓ Précision dans le dosage de petits échantillons
- ✓ Possibilités d'automatisation

❖ Inconvénients :

- ✓ composé de PM>300 → non volatilisables ,substances ioniques thermolabiles
- ✓ Injection directe pour les solutés volatils ou volatilisables
- ✓ Injection après dérivation (transformation chimique) lorsque :
 - T° d'eb trop élevée
 - trop polaire
 - détection peu sensible et peu sélective.

III.5. Fluorescence à rayon X

III.5.1. Principe de FRX

La fluorescence X repose sur la théorie de la quantification des niveaux d'énergie comme les autres méthodes précédemment décrites. Elle résulte directement de l'effet d'un rayonnement X émis par un tube à rayons X ou une source radioactive sur un échantillon.

Lorsqu'un photon X (de haute énergie) rencontre un atome, il est susceptible de lui arracher un électron des couches électroniques profondes aboutissant à l'ionisation de l'atome. Ce dernier, devenu instable, se « réorganise » c'est-à-dire que des électrons des couches plus externes vont se substituer à l'électron manquant en émettant un photon X. L'énergie de ce photon est caractéristique de l'atome soumis au rayonnement X créée par la source et permet ainsi de le détecter dans un mélange.

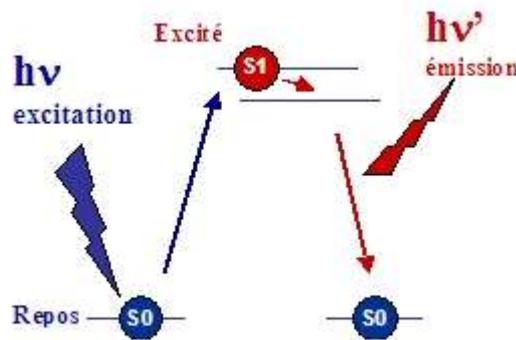


Figure III-9 schéma de principe de la fluorescence X

Ainsi le spectre analysé permet de détecter de manière très sélective et de doser (en mesurant l'intensité du rayonnement X réémis par l'atome) les éléments contenus dans l'échantillon

III.5.2. Avantages et inconvénients de la fluorescence X

❖ Avantages^[37]

- La fluorescence X présente l'avantage de permettre l'analyse de la presque totalité des éléments d'intérêt. Bien que la sensibilité pour les éléments légers soit relativement faible, l'analyse de ces éléments reste cependant possible.
- Pour des éléments en teneur 100 ppm et éventuellement 50 ppm, l'analyse semiquantitative panoramique (SSQ) fournit en première approximation des résultats très acceptables, à 25 % relatif près.

❖ Inconvénients

- La fluorescence X n'est pas vraiment une technique d'analyse d'ultra-traces, les seuils de détection et de quantification sont plus élevés qu'en ICP-MS. ^[37]
- Plusieurs grammes de produit sont nécessaires pour confectionner une pastille. ^[37]

- La technologie et la précision des capteurs limitent la détection des photons à faible niveau d'énergie (numéro atomique inférieur à 22).
- La puissance de la source limite la possibilité d'éjecter un électron d'un atome lourd.

Conclusion générale

Conclusion générale

Chacune des techniques présentées dans ce travail sert à analyser une catégorie de polluants et permet leurs caractérisations ou leurs dosages, en conclusion on peut dire :

- ❖ les composés organiques persistants ainsi que les colorants, et en particulier ceux présentant un haut degré de conjugaison, absorbent dans les régions visible et ultraviolette du spectre électromagnétique, donc la spectroscopie d'absorption **UV-Visible** s'avère une excellente technique pour leurs analyse et les résultats sont plus précis quand le spectrophotomètre UV-visible est utilisé comme détecteur pour une HPLC. La présence d'un analyte donne une réponse que l'on peut supposer proportionnelle à la concentration. Mais pour des résultats précis, la réponse de l'instrument à l'analyte dans la solution inconnue doit être comparée à un étalon : c'est assez similaire à l'utilisation de courbes d'étalonnage.

- ❖ La spectrophotométrie d'absorption atomique est essentiellement une méthode d'analyse quantitative qui convient beaucoup mieux à la détermination des traces qu'à celle des composants majeurs.
- ❖ La spectrométrie d'absorption atomique permet le dosage de nombreux matériaux inorganiques (roches et minerais, métaux et alliages...). Elle est donc très adaptée à l'analyse des métaux lourds. Elle permet aussi de quantifier ces derniers dans différents milieux ; en solutions, eaux, tissus végétaux et animaux, des liquides biologiques.

- ❖ La spectrométrie IR est une méthode de caractérisation rapide et sensible de la plupart des molécules existantes. Elle peut servir pour la caractérisation et l'analyse d'une grande gamme de composés tel que les hydrocarbures et les différents pesticides. *Son utilisation est simple et le coût de son instrumentation en fait un outil accessible à la plupart des laboratoires.* [26]

- ❖ La chromatographie que ce soit la CPG ou HPLC est une excellente technique pour identifier et séparer les polluants avant d'être analysés. Son couplage avec l'une des autres techniques rend le dosage des substance récalcitrantes possible à des très faibles concentrations.

Bibliographie

Bibliographie

- [1] Guy CASTELAN, Polymères biodégradables, article, techniques de l'ingénieur, Réf : BIO4150 v1 (2010)
- [2] Pierre ROGER, Vincent JACQ. Introduction à la bioremédiation des sols, des eaux et de l'air, cours Université de Provence AIX-Marseille 1, page 11. (2000)
- [3] Adriano D.C. Trace elements in the environment. Springer Verlag, ISBN 978-0-387-21510-5 New York (1986).
- [4] Fergusson J. E. Heavy metals pollution by traffic in Christchurch, New Zealand, (1980)
- [5] Académie des sciences. Contamination des sols par les éléments en trace : les risques et leur gestion. Rapport 42. (1998).
- [6] Miquel, M. Rapport sur les effets des métaux lourds sur l'environnement et la santé. Office Parlementaire d'évaluation des choix scientifiques et technologiques, N° 2979 Assemblée Nationale, N°261 Sénat. (2001)
- [7] L. Ritter, K.R. Solomon, J. Forget. Les polluants organiques persistants. Réseau canadien des centres de toxicologie. Rapport d'évaluation 1997
- [8] Biodegradation - Life of Science [en ligne]. Disponible sur <<http://www.intechopen.com/books/biodegradation-life-of-science>> consulté septembre 2017
- [9] La pollution par les pesticides [en ligne]. Disponible sur <http://www.cnrs.fr/cw/dossiers/doseau/decouv/degradation/06_pollution.htm> consulté juin 2017
- [10] A, BENAÏSSA, Etude de la faisabilité d'élimination de certains colorants textiles par certains matériaux déchets d'origine naturelle, Mémoire de fin d'études de Master : Chimie : Tlemcen, Université Abou Bakr Balkaid : 2012.
- [11] AARFANE, A., SALHI, A., EL KRATI, M., TAHIRI, S., MONKADE, M., LHADI, E.K., BENSITEL, M., Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption des colorants Red195 et Bleu de méthylène en milieu aqueux sur les cendres volantes et les mâchefers, J, Mater, Environ, Sci, Joie, 2014

Bibliographie

- [12]MANSOUR, H., Les colorantes textiles sources de contamination: CRIBLAGE de la toxicité et des méthodes de traitement, Revue des sciences de l'eau / Journal of Water Science, 2011, vol, 24, n° 3, p 209-238
- [13]ABBAS, moussa. Valorisation du noyau d'abricot dans la dépollution des eaux, 205p, Thèse de Doctorat : Chimie des Matériaux : Boumerdes, Université M'hamed Bougara : 2015.
- [14]PAGGA, U. ET BROWN, D., The degradation of dyestuffs part II: behaviour of dyestuffs in aerobic biodegradation tests, Chemosphere, 1986, vol, 15, P, 479
- [15] Skoog, West, Holler, Crouch Fundamentals of Analytical Chemistry. Nine edition. 2014
- [16]CHOIX ET VALIDATION D'UNE METHODE D'ANALYSE Christian Ducauze, Arlette Baillet-Guffroy et Thanh X. Bui
- [17] Meyer R. et Denier C. - Spectroscopie pratique dans le domaine du visible et de l'ultraviolet - Bull. Un. Phys., 784, p. 895-908(1996)
- [18]Mesures Physiques Annecy – MPh2 SE3 ME3 – Techniques spectroscopiques d'analyse / Spectrophotométrie UV/visible. (2008)
- [19]Analyse Chimique, Ed. Dunod, F. & A. Rouessac
- [20]PRADYT, Patnaik .Dean's Analytical Chemistry Handbook (McGraw-Hill Handbooks). Second edition. 1114 p. 2004.
- [21]SKOOG, HOLLER, NIEMAN. Principe d'analyse instrumentale, fifth edition. Edition de Boeck université. Paris, 2003.
- [22] PINTA, M. Spectrométrie d'absorption atomique Tome 1, Problèmes généraux. Masson, Paris, 1979.
- [23]BROKAERT, José A. C. Analytical Atomic Spectrometry with Flames and Plasmas. Deuxième édition revue et augmentée. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co.KGaA, Weinheim (Federal Republic of Germany), 2005.
- [24]JOHN, Lynch. Analyse physico-chimique des catalyseurs industriels, manuel pratique de caractérisation. Edition Technip. Paris, 2001. 336p. ISBN : 2-7108-0750-5.

Bibliographie

- [25] Méthodes spectrométriques d'analyse et de caractérisation, spectrométrie d'absorption atomique. Axe " Génie des Procédés", Centre SPIN, Ecole des Mines de Saint-Etienne. 43p
- [26] techniquespectrométrie, spectrométrie d'absorption infrarouge [en ligne]. Disponible sur <http://ww2.cnam.fr/physique/DOCUMENTS/POLYS/PHR101/PHR101-IRTF-15-12-08.pdf>>
- [27] A. EL HAJJI & S. ZAYDOUN , U.M. V / FSR/ Master sciences analytiques./ M9 / Cours de Spectroscopie Infrarouge/
- [28] Livre Blanc Spectroscopie infrarouge, Un guide pour tout savoir sur la spectroscopie InfraRouge. France. 2015
- [29] HPLC Principe et appareillage [en ligne]. Disponible sur <<http://biotech.spip.ac-rouen.fr/spip.php?article9>> consulté juin 2017
- [30] chromatographie en phase gazeuse [en ligne]. Disponible sur <<http://www.futura-sciences.com/sante/definitions/biologie-chromatographie-phase-gazeuse-11186/>> consulté juin 2017
- [31] chromatographie en phase gazeuse (CPG) [en ligne]. Disponible sur <<http://www.lachimie.fr/analytique/chromatographie/CPG/CPG.php>> consulté juin 2017
- [32] Schéma d'un appareil de CPG [en ligne]. Disponible sur <http://www.cnrs.fr/cw/dossiers/dosart/imgArt/chromato/chromato_gaz1.html> consulté juin 2017
- [33] Le détecteur de CPG [en ligne]. Disponible sur <<http://www.lachimie.fr/analytique/chromatographie/CPG/detecteur-CPG.php>>
- [34] R. GOURDON, aide à la définition des déchets dits biodégradables, fermentescibles, méthanisables, compostables, LAEPSI (INSA de Lyon), rapport final (2002)
- [35] Méthodes spectrométriques d'analyse et de caractérisation, spectrophotométrie uv-visible. Axe " Génie des Procédés", Centre SPIN, Ecole des Mines de Saint-Etienne. Page 5 et 6.

Bibliographie

[36]A. ELHAJJI, cours, techniques spectroscopiques chapitre I, faculté du science Rabat, Maroc page 34. (2013)

[37]M. Bertucci, Ph. Zydowicz. Analyse de traces dans le PVDF par fluorescence X et ICPMS avec ablation laser. Journal de Physique IV Colloque, 1996,