

RAPPORT : **TRAVAUX PRATIQUES HYDROCHIMIE**

GODARD Charline & CLOT Romane

M1 Systèmes Sols Eaux 2019/2020

Table des matières

INTRODUCTION.....	4
I. DÉTERMINATION DE LA CONDUCTIVITÉ ÉLECTRIQUE.....	5
II. MESURE DE LA DURETÉ TOTALE D'UNE EAU.....	6
III. DÉTERMINATION DE LA CONCENTRATION EN IONS CALCIUM.....	8
IV. DÉTERMINATION DE L'OXYGÈNE DISSOUS.....	10
V. MESURE DU pH – ALCALINITE.....	12
VI. DÉTERMINATION DU POTENTIEL D'OXYDO-RÉDUCTION Eh.....	15
VII. ICP AES.....	16
VIII. CHROMATOGRAPHIE IONIQUE.....	20
DISCUSSION.....	28
CONCLUSION.....	29
BIBLIOGRAPHIE.....	30
ANNEXES.....	31

Index des figures

Figure 1: Tableau des résultats obtenus de la conductivité pour les deux échantillons.....	5
Figure 2: Domaine de conductivité des eaux souterraines en fonction de la géologie du terrain.....	5
Figure 3: Volume équivalent de DTA pour l'échantillon EXU.....	6
Figure 4: Volume équivalent de DTA pour l'échantillon Mont Roucous.....	6
Figure 5: Tableau des valeurs de la dureté totale pour l'échantillon EXU et Mont Roucous.....	7
Figure 6: Courbe d'étalonnage de Em en fonction de $\log[\text{Ca}^{2+}]$	8
Figure 7: Valeurs pour la courbe d'étalonnage.....	8
Figure 8: Tableau de valeurs des concentrations en Ca^{2+} pour les deux échantillons.....	9
Figure 9: Volume équivalent de thiosulfate de sodium pour l'échantillon EXU et Mont Roucous.....	10
Figure 10: Tableau des valeurs des concentrations en O_2 dissous pour l'échantillon EXU et Mont Roucous.....	11
Figure 11: Courbe du pH de l'échantillon Mont Roucous en fonction du volume HCl ajouté en mL.....	13
Figure 12: Courbe du pH de l'échantillon EXU en fonction du volume HCl ajouté en mL.....	13
Figure 13: Courbe de la fonction de Gran pour l'échantillon EXU en fonction du volume HCl versé (en mL)	14
Figure 14: Courbe de la fonction de Gran pour l'échantillon Mont Roucous en fonction du volume HCl versé (en mL).....	14
Figure 15: Résultats de la préparation pour la gamme étalon.....	16
Figure 16: Schéma résumé du principe de l'ICP-AES.....	17
Figure 17: Courbes d'étalonnages des 6 éléments: moyenne intensités standards en fonction de la concentration en ppm.....	18
Figure 18: Résultats des concentrations pour tous les éléments.....	19
Figure 19: Résultats de la gamme étalon.....	20
Figure 20: Schéma résumé du principe de la chromatographie ionique.....	22
Figure 21: Chromatogramme pour l'échantillon Mont Roucous (cations).....	23
Figure 22: Chromatogramme pour l'échantillon exutoire (cations).....	23
Figure 23: Résultats de concentrations, de temps de rétention pour l'échantillon exutoire et Mont Roucous (cations).....	24
Figure 24: Chromatogramme pour l'échantillon Mont Roucous (anions).....	25
Figure 25: Chromatogramme pour l'échantillon exutoire (anions).....	25
Figure 26: Résultats de concentrations, de temps de rétention pour l'échantillon exutoire et Mont Roucous (anions).....	26
Figure 27: Tableau synthétique des valeurs de la fiche 1 à 6.....	28

Index des Annexes

annexe 1: Résultats d'analyses faites sur différents échantillons d'eau.....	31
annexe 2: Carte topographique du site du bassin versant de Stengbach avec localisation des différents sites de prélèvements.....	31
annexe 3: Carte de la description géologique.....	32
annexe 4: carte de la description écologique.....	33
annexe 5: Carte de la description pédologique.....	34

INTRODUCTION

L'écosystème de l'eau est régi par de nombreux processus d'origine chimique, physique et biologique (Despas, 2020). La complexité de son étude se traduit par un processus laborieux d'analyses quantitatives et qualitatives des paramètres physico-chimiques de l'eau, sans pour autant négliger la topographie, la localisation, la géologie, l'écologie et la pédologie de la zone d'étude. Dans le cadre des travaux pratiques de l'UE 808 « Hydrochimie, eaux souterraines et eaux de surface », une première approche des manipulations est réalisée, comme pourrait le faire un laboratoire. Pour cela deux échantillons sont étudiés, le premier est l'eau commerciale « Mont Roucous » et le second échantillon a été prélevé sur le bassin versant du Strengbach au niveau de l'exutoire. Une comparaison et une discussion seront réalisées à propos des résultats obtenus concernant les différents échantillons ainsi que pour les méthodes utilisées.

Le bassin versant de Strengbach est actuellement le site d'étude de l'Observatoire Hydro-Géochimique de l'Environnement (OHGE), il est l'un des plus anciens sites en climat tempéré et socle granitique suivi dans le monde (Despas, 2020). Concernant l'échantillon « EXU » que s'est vu attribuer notre binôme, il est localisé :

- Sur la carte pédologique : à la limite du sol podzolique et du sol stagnogley (annexe 5);
- Sur la carte écologique : à la limite entre la zone saturée et les pessières de 75 ans et plus (annexe 4);
- Sur la carte géologique : sur du granite exclusivement. (annexe 3)

La source de l'eau minérale Mont Roucous est prélevée dans les eaux souterraines des Monts Lacaune, dans le Tarn. Elle est protégée par un important périmètre de protection comprenant tout le bassin d'alimentation de captage (BAC) (Société des Eaux de Mont Roucous, nd). Cette eau est réputée pour être faiblement minéralisée.

Pour ces deux échantillons différentes analyses seront faites, chacune résumées en une fiche technique :

- Détermination de la conductivité électrique ;
- Mesure du pH – alcalinité ;
- Mesure de la dureté totale de l'échantillon ;
- Détermination de la concentration en ions calcium ;
- Détermination de l'oxygène dissous ;
- Détermination du potentiel d'oxydo-réduction, Eh (ou rH) ;
- Analyse minérale avec la méthode ICP-AES ;
- Analyse minérale avec la méthode chromatographie liquide.

I. DÉTERMINATION DE LA CONDUCTIVITÉ ÉLECTRIQUE

Principe :

Lors de cette première manipulation, la conductivité a été mesurée (inverse de la résistivité). Celle-ci donne une indication sur la minéralisation de l'eau ; soit la quantité de minéraux dissous qu'elle contient (anions et cations). La conductivité est donc en lien direct avec la concentration et la mobilité des ions présents dans l'échantillon. Un conductimètre est utilisé. La méthode est simple et rapide, elle consiste à introduire une électrode dans l'eau étudiée après avoir calibré l'appareil.

Résultats :

Pour calculer la résistivité (Ohm/cm), il faut faire l'inverse de la conductivité. Ci-dessous, l'exemple pour l'échantillon EXU :

$$R = 1 / C = 1 / 3,493E-05 = 28628,69 \text{ Ohm/cm.}$$

Avec :

- R = résistivité en Ohm/cm ;
- C = conductivité en S/cm.

De plus, la résistivité équivalente est égale à : résistivité * (largeur de la cellule / surface de la cellule). Sachant que la surface de la cellule ainsi que sa largeur sont égales à 1, par conséquent la résistivité est égale à la résistivité équivalente que ce soit pour l'eau de l'exutoire ou l'eau Mont Roucous.

Une conductivité faible correspond à une forte résistivité, ce qui est le cas pour l'eau d'exutoire et l'eau Mont Roucous.

Ci-dessous les résultats des conductivités obtenues (Figure 1). Il est remarqué que la conductivité de l'échantillon EXU et celle de Mont Roucous sont quasiment similaires.

	Température (°C)	Conductivité (S/cm)	Résistivité (Ohm/cm)
KCl	23	1,359E-03	735,84
Eau Exutoire	21	3,493E-05	28628,69
Eau Mont Roucous	20	3,191E-05	31338,14

Figure 1: Tableau des résultats obtenus de la conductivité pour les deux échantillons

D'après la Figure 2 il est possible de constater que l'eau d'exutoire et Mont Roucous sont classées comme étant des eaux entre très peu minéralisées (sols Granitiques) et peu minéralisées (Grès).

Type d'eau	Conductivité (µS/cm)
Eaux très peu minéralisées (Socles Granitiques)	< 25
Eaux peu minéralisées (Grès)	50 à 100
Eaux du Jurassique et du Crétacé	200 à 700
Eaux minéralisées	1000 à 1500
Eaux accompagnant les gîtes pétrolifères	> 10 000

Figure 2: Domaine de conductivité des eaux souterraines en fonction de la géologie du terrain

II. MESURE DE LA DURETÉ TOTALE D'UNE EAU

Principe :

L'intérêt de la manipulation consiste à mesurer la dureté totale de l'eau échantillon EXU et de l'eau Mont Roucous. La dureté est caractérisée par la concentration en ions Ca^{2+} et Mg^{2+} . L'eau sera qualifiée de dure ou calcaire quand son TH est élevé (concentration élevée en Ca^{2+} et Mg^{2+}), dans le cas contraire elle sera considérée comme douce. La manipulation comporte un dosage par volumétrie et colorimétrie d'abord rapide puis deux autres précis. Le dosage est dit complexométrique par l'EDTA (les réactions de complexation ont lieu). Ci-dessous, les volumes équivalents trouvés en mL (Figure 3 et Figure 4) :

EXUTOIRE RAPIDE	
DTA (en mL)	Entre 6 et 7
EXUTOIRE ESSAI 1	
DTA (en mL)	6,75
EXUTOIRE ESSAI 2	
DTA (en mL)	6,8

Figure 3: Volume équivalent de DTA pour l'échantillon EXU

MONT ROUCOUS RAPIDE	
DTA (en mL)	Entre 6 et 7
MONT ROUCOUS ESSAI 1	
DTA (en mL)	6,90E-03
MONT ROUCOUS ESSAI 2	
DTA (en mL)	6,85E-03

Figure 4: Volume équivalent de DTA pour l'échantillon Mont Roucous

Les réactions mises en jeu entre l'eau, l'EDTA et NET (l'indicateur coloré) :

Concernant le calcium : $\text{HY}^{3-} + \text{Ca}(\text{NET})^{2+} + \text{OH}^- = \text{CaY}^{2-} + \text{H}_2\text{O}$

Concernant le magnésium : $\text{HY}^{3-} + \text{Mg}(\text{NET})^{2+} + \text{OH}^- = \text{MgY}^{2-} + \text{H}_2\text{O}$

- Ces réactions se font simultanément

Détermination de la dureté totale (exemple pour le cas de l'échantillon EXU) :

- On dit que $C_1 \times V_1 = C_2 \times V_2$
 - C_1 = concentration de l'échantillon en mol/L ;
 - V_1 = volume de l'échantillon = 25E-3 L ;
 - C_2 = concentration EDTA = 3E-4 mol/L ;
 - V_2 = volume équivalent = 6,775E-3 L.
- On obtient $C_1 = C_2 \times V_2 / V_1 = (3\text{E-}4 \times 6,775\text{E-}3) / (25\text{E-}3) = 8,128\text{E-}5 \text{ mol/L}$
= 8,128E-2 mmol/L de Ca^{2+} .
- Ensuite on calcule la concentration massique :
 - Concentration massique $C_{m1} = C_1 \times M_{\text{Ca}^{2+}} = 8,128\text{E-}5 \times 40,1\text{E}3 = 3,260 \text{ mg/L}$.
- On convertit le résultat en degré français :
 - = $C_{m1} / \text{concentration massique de } \text{Ca}^{2+} \text{ pour 1 degrés français}$;
 - = $3,259 / 4 = 0,815 \text{ °F}$.

Résultats :

L'eau de l'échantillon EXU est, d'après le tableau de classification, considérée comme très douce (granite). En la comparant avec l'annexe 1 il semble que la dureté totale se rapproche de l'eau distillée. Elle s'éloigne de la valeur de l'eau Carola qui a une dureté normale (calcaire) et encore plus de l'eau du robinet qui est considérée comme dure.

On réalise les mêmes calculs pour l'eau Mont Roucous, ci-après un tableau récapitulatif des valeurs (Figure 5) :

	V1 (en L)	V2 (en L)	C2 (en mol/L)	C1 (= C_{ech}) (en mol/L)	C_{m1} (en mg/L)	degrés français (en °F)
eau Mont Roucous	2,50E-02	6,88E-03	3,00E-04	8,25E-05	3,308	8,27E-01
eau échantillon EXU	2,50E-02	6,78E-03	3,00E-04	8,13E-05	3,260	8,15E-01

Figure 5: Tableau des valeurs de la dureté totale pour l'échantillon EXU et Mont Roucous

Il semble que les valeurs de l'eau Mont Roucous soient fortement similaires à celle de l'échantillon EXU avec une différence de seulement ΔC_{m1} 0,058mg/L. L'eau échantillon EXU apparaît comme légèrement moins dure que l'eau Mont Roucous. L'eau Mont Roucous est considérée aussi comme une eau très douce (granite) elle se rapproche elle aussi de l'eau distillée et s'éloigne de l'eau du robinet ainsi que de l'eau Carola. On remarque que la concentration en ions Ca^{2+} trouvée est différente de celle affichée sur l'étiquette. Il est juste de noter que la différence est peut être due à une imprécision lors de nos manipulations.

III. DÉTERMINATION DE LA CONCENTRATION EN IONS CALCIUM

Principe :

Pour déterminer la concentration d'un ion spécifique présent dans l'échantillon, il faut utiliser une électrode sélective aussi appelée électrode à membrane. L'intérêt de la manipulation est de déterminer la concentration en ions calcium. Pour cela il faut tracer les courbes d'étalonnages à partir des solutions étalons données. La fonction de la courbe donne la concentration en ions calcium des deux échantillons étudiés.

Résultats :

La courbe étalon $E = f(\log[Ca^{2+}])$, permet d'obtenir une allure de courbe affine car on affirme que :

$$E_m = C^{te} + 2,3 \frac{RT}{zF} \log a_i$$

Ci-après un tableau récapitulatif ainsi que le graphique de la courbe d'étalonnage (Figure 6, Figure 7) :

Courbe étalon	
Em	Log[Ca ²⁺]
61,633	-2,000
33,200	-3,000
25,000	-3,301
6,100	-4,000
-1,167	-4,301
-12,367	-5,000

Figure 7: Valeurs pour la courbe d'étalonnage

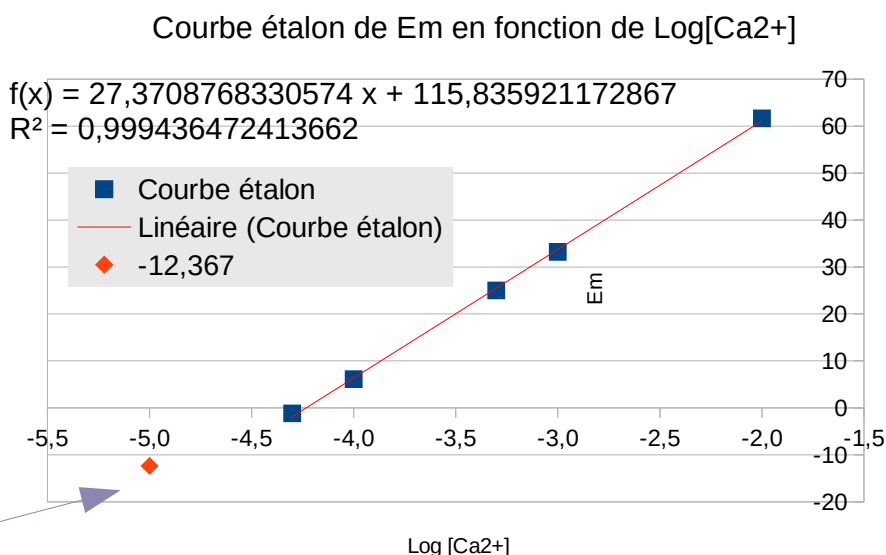


Figure 6: Courbe d'étalonnage de Em en fonction de log[Ca²⁺]

le point $E_m = -12,367$ n'est pas pris en compte dans la courbe des Tendances car il diminue le Coefficient de détermination R^2 .

- On obtient une courbe des tendances : $y = 27,3708768330574x + 115,8359211721172867$;
- $R^2 = 0,999436472413662$;
- On mesure E_m de l'échantillon EXU puis on en déduit \log de $[Ca^{2+}]$ sans oublier de prendre en considération la dilution par 2 faite précédemment :

$$\begin{aligned} \circ \quad \log[Ca^{2+}] &= (E_{m_{\text{EXU}}} - 115,835921172867) / 27,37087683305 \\ &= (-3,967 - 115,835921172867) / 27,3708768330574 = -4,377. \\ \circ \quad [Ca^{2+}] &= 10^{-4,377} \times 2 = 8,395E-05 \text{ mol/L.} \end{aligned}$$

E_m = moyenne des 3 mesures

Multiplication par 2 car la solution est diluée par 2

On réalise la même démarche pour l'échantillon d'eau Mont Roucous. Ci-dessous un tableau récapitulatif (Figure 8) :

	échantillon à analyser	
	EXU	MONT ROUCOUS
EM	-3,967	-5,067
$\log[Ca^{2+}]$	-4,377	-4,417
$[Ca^{2+}]$	8,395E-05	7,653E-05

Figure 8: Tableau de valeurs des concentrations en Ca^{2+} pour les deux échantillons

Il semble que l'eau EXU soit plus concentrée en Ca^{2+} comparée à l'eau Mont Roucous (Figure 8). La concentration calculée en Ca^{2+} pour l'eau Mont Roucous est très similaire à celle donnée sur l'étiquette qui est de 2,4mg/L = 7,236E-5 mol/L. Il est confirmé que nos manipulations ont été correctement réalisées.

Teneur en Mg^{2+} :

La teneur en Mg^{2+} correspond à la différence entre la dureté totale et la concentration en Ca^{2+} :

- $[Mg^{2+}]$ échantillon EXU = $(8,13E-5) - (8,395E-5) = -0,265E5 \text{ mol/L}$;
- $[Mg^{2+}]$ échantillon Mont Roucous = $(8,25E-5) - (7,653E-5) = 0,597E-5 \text{ mol/L}$.

Le résultat échantillon EXU est négatif, il semble que nos manipulations aient manqué de précisions. On peut hypothéser que l'eau EXU ne contient pas de teneur en Mg^{2+} . L'eau Mont Roucous en revanche semble en contenir mais en quantité infime.

IV. DÉTERMINATION DE L'OXYGÈNE DISSOUS

Principe :

La méthode de Winkler modifiée en 1966 par Carritt et Carpenter est utilisée. Plusieurs phénomènes d'oxydo-réduction ont lieu. Dissoudre, en milieu basique, du MnCl_2 dans l'eau à doser et boucher le contenant sans emprisonner d'air, la précipitation donnera de l'hydroxyde de manganèse. Ce dernier contenait le manganèse sous forme Mn^{2+} , il devient $\text{Mn}^{(\text{III})}$ après son oxydation par le dioxygène et formera le précipité $\text{Mn}(\text{OH})_3$ de couleur brune. Tout le dioxygène dissous sera réduit par le manganèse. Quand tout le dioxygène dissous est réduit, arrêter l'oxydation du manganèse en ajoutant de l'acide sulfurique concentré. Rajouter de l'iodure de potassium KI en excès. L'ion iodure va être oxydé par les ions $\text{Mn}^{(\text{III})}$ uniquement. La quantité de dioxygène va se retrouver entièrement dans la quantité de $\text{Mn}^{(\text{III})}$. Dose le diiode grâce à du thiosulfate de sodium en présence d'un indicateur coloré (l'empois d'amidon) pour avoir la quantité d'oxygène dissous dans l'eau. Relever le volume équivalent (Figure 9) :

MONT ROUCOUS essai 1		EXUTOIRE essai 1	
ajout $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ (en mL)	9-10	ajout $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ (en mL)	6-7
MONT ROUCOUS essai 2		EXUTOIRE essai 2	
ajout $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ (en mL)	9,3	ajout $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ (en mL)	7,6
MONT ROUCOUS essai 3		EXUTOIRE essai 3	
ajout $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ (en mL)	9,2	ajout $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ (en mL)	7,5

Figure 9: Volume équivalent de thiosulfate de sodium pour l'échantillon EXU et Mont Roucous

Les réactions :

Étape 1 : précipitation des ions manganèse en milieu basique : $\text{Mn}^{2+} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{Mn}(\text{OH})_2$

Étape 2 : oxydation de $\text{Mn}(\text{OH})_2$ par l' O_2 dissous : $4\text{Mn}(\text{OH})_2 + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{Mn}(\text{OH})_3$

- On en déduit à l'équivalence 1 que : $n_{\text{O}_2} = \frac{(n_{\text{Mn}(\text{OH})_3})}{4}$ ou $4n_{\text{O}_2} = n_{\text{Mn}(\text{OH})_3} (= \text{Mn}^{(\text{III})})$

Étape 3 : réduction de $\text{Mn}^{(\text{III})}$ par les ions iodures : $2\text{Mn}^{(\text{III})} + 2\text{I}^- \rightarrow 2\text{Mn}^{(\text{II})} + \text{I}_2$

- On en déduit à l'équivalence ($n^\circ 2$) : $n_{\text{I}_2} = n_{\text{Mn}^{(\text{III})}}/2$ ou $2n_{\text{I}_2} = n_{\text{Mn}^{(\text{III})}}$
- On en déduit d'après l'équivalence 1 : $2n_{\text{I}_2} = 4n_{\text{O}_2}$ ou $n_{\text{I}_2} = 2n_{\text{O}_2}$

Étape 4 : dosage de I_2 par la solution thiosulfate de sodium : $\text{I}_2 + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} \rightarrow 2\text{I}^- + \text{S}_4\text{O}_6^{2-}$

- Simplification en $\text{I}_2 \rightarrow$ normalement sous forme d'ions triiodure
- On en déduit à l'équivalence 3 : $2n_{\text{I}_2} = n_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}}$
- On en déduit d'après l'équivalence 2 : $4n_{\text{O}_2} = n_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}}$ ou $n_{\text{O}_2} = \frac{n_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}}}{4} = \frac{(\text{C}_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}} \times \text{Veq})}{4}$

Résultats :

La démonstration sera seulement faite pour l'eau de l'échantillon EXU. Une fois le volume équivalent déterminé, on affirme que, à l'équivalence :

- $C_1 \times V_1 = (C_2 \times V_2)/4$
- $C_1 = (C_2 \times V_2)/(V_1 \times 4) = (2,5E-3 \times 7,55E-3)/(20E-3 \times 4) = 2,3594E-4 \text{ mol/L}$
 - C_1 = concentration de O_2 en mol/L
 - V_1 = volume eau = $20E-3 \text{ L}$
 - C_2 = concentration de thiosulfate de sodium = $2,5E-3 \text{ mol/L}$
 - V_2 = volume équivalent
- On en déduit la concentration massique en O_2 dissous pour l'échantillon EXU :
- $C_{m1} = M_{O_2} \times C_1 = 2,3594E-4 \times 32 = 7,55E-3 \text{ g/L}$
 - $M_{O_2} = 2 \times 16 = 32$

Ci-dessous un tableau récapitulatif des valeurs (Figure 10) :

	Volume équivalent (en L)	Concentration O_2 (en mol/L)	Concentration massique O_2 (en g/L)
Mont Roucous	9,25E-03	2,89E-04	9,25E-03
Exutoire	7,55E-03	2,36E-04	7,55E-03

Figure 10: Tableau des valeurs des concentrations en O_2 dissous pour l'échantillon EXU et Mont Roucous

Les manipulations concernant l'eau Mont Roucous ont été réalisées, seulement par le groupe de Amandine et Manon. Ce qui est remarqué :

- La concentration en O_2 dissous de l'eau Mont Roucous est plus élevée que celle de l'échantillon d'eau de l'exutoire, avec un $\Delta C_{O_2} = 0,53E-4 \text{ mol/L}$;
- Pour les deux échantillons, le volume équivalent est égal à la concentration massique en O_2 .

Remarque : il semble que la concentration massique en g/L soit égale au volume équivalent en litre.

V. MESURE DU pH – ALCALINITE

Mode opératoire :

La mesure du pH va permettre de déterminer le caractère acide ou alcalin de l'échantillon. Pour cela, on réalise un suivi pH-métrique avec un ajout d'acide HCl d'intervalle de 0,5 mL. La mesure se fait à l'aide d'une électrode de pH combinée qui doit être immergée jusqu'au point de jonction. Le but est d'observer les différents points équivalents pour ensuite déterminer TA et TAC.

Le pH avant l'ajout d'acide pour les deux échantillons :

- pH de l'eau Mont Roucous = 5,85 d'après l'annexe 1 et 6,6 d'après les mesures réalisées en TP ;
- pH de l'échantillon eau EXU = 6,3.

Les réactions :

L'ajout d'acide dans les échantillons provoquent plusieurs réactions vis à vis des ions carbonates et hydrogénocarbonates :

- $\text{CO}_3^{2-} + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{HCO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$
 - $[\text{HCO}_3^-] = [\text{CO}_3^{2-}] \rightarrow \text{équivalence 1}$
- $\text{HCO}_3^-(\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$
 - $[\text{HCO}_3^-] = [\text{CO}_2] \rightarrow \text{équivalence 2}$

Dans ces conditions, on dira que le saut de pH pour OH^- est confondus avec celui de CO_3^{2-}

Remarque : étant donné que les pH des échantillons sont naturellement légèrement acides, il sera difficile de voir l'équivalence 1.

Résultats :

Ci-dessous (Figure 11 et Figure 12) les courbes de $\text{pH} = f(V_{\text{HCl}})$ pour les deux échantillons à analyser :

Courbe du pH de l'échantillon EXU en fonction du volume HCl ajouté (en mL)

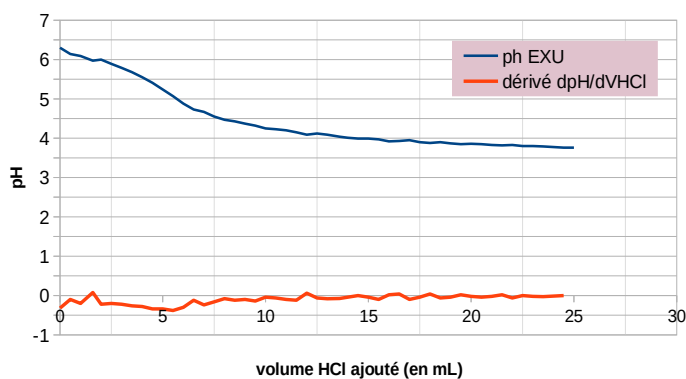


Figure 12: Courbe du pH de l'échantillon EXU en fonction du volume HCl ajouté en mL

Courbe du pH de l'eau Mont Roucous en fonction du volume HCl ajouté (en mL)

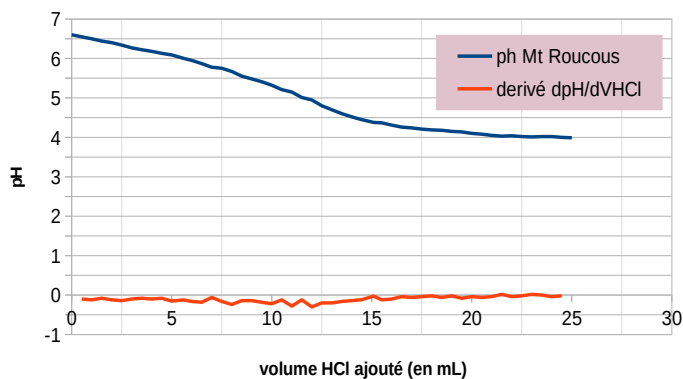


Figure 11: Courbe du pH de l'échantillon Mont Roucous en fonction du volume HCl ajouté en mL

Il est difficilement possible de voir des sauts de pH sur les graphiques ; la décroissance est quasiment continue. Malgré tout, avec l'aide de la dérivée il est possible d'observer deux faibles optimums :

- La courbe EXU : optimum à $V_{\text{HCl}} = 5$ environ ;
- la courbe eau Mont Roucous : optimum à $V_{\text{HCl}} = 12$ environ.

À noter : les deux sauts de pH qui sont déduits correspondent au volume équivalent 2, le volume équivalent 1 n'est pas visible sur le graphique. Il ne sera pas possible de déterminer TA qui est $[\text{OH}^- \text{ et } \text{CO}_3^{2-}]$.

Pour déterminer de manière plus précise le volume équivalent 2, la fonction de Gran sera utilisée. Ci-après les deux graphiques (Figure 13 et Figure 14) correspondant à la fonction de Gran ainsi que sa linéarisation pour les deux échantillons qui sont étudiés :

courbe de la fonction de Gran pour l'échantillon EXU en fonction du volume HCl versé (en mL)

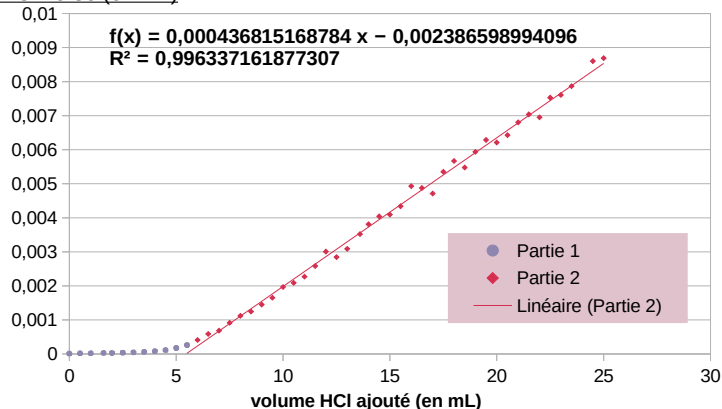


Figure 13: Courbe de la fonction de Gran pour l'échantillon EXU en fonction du volume HCl versé (en mL)

courbe de la fonction de Gran pour l'eau Mont Roucous en fonction du volume HCl versé (en mL)

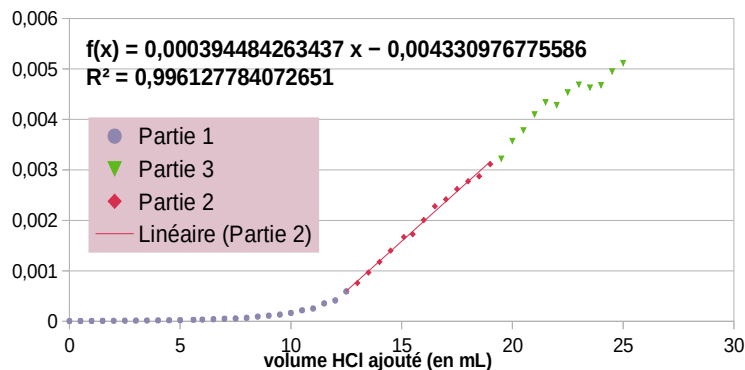


Figure 14: Courbe de la fonction de Gran pour l'échantillon Mont Roucous en fonction du volume HCl versé (en mL)

Les points triangles verts visibles sur la Figure 14 ne sont pas pris en compte dans la fonction car ils diminuaient le coefficient de détermination. Sachant que la fonction de Gran dit :

- $F1 = 10^{-PH} (V0 + Va) = Ca (Va - V2).$

Il est possible de déterminer V2 à F1=0. Ci-dessous l'exemple pour l'échantillon de l'eau EXU :

- $f(x) = 0,000436815168784x - 0,002386598994096 = 0 ;$
- $x = V_{eq2} = (0 + 0,002386598994096) / 0,000436815168784 = 5,47 \text{ mL}.$

À partir de V_{eq2} , on en déduit TAC qui est la concentration en OH^- , CO_3^{2-} et HCO_3^- neutralisés :

- $C_m \times V_m = [alc] \times V_{eq2}$
 - $C_m = \text{concentration HCl} = 3E-4M$
 - $V_m = 25E-3 \text{ L}$
 - $V_{eq2} = 5,47E-3 \text{ L}$
- $[alc] = (3E-4 \times 25E-3) / 5,47E-3 = 1,37E-3M$

On réalise la même démarche pour l'eau Mont Roucous, il est trouvé $V_{eq2} = 10,98 \text{ mL}$ et $[alc] = 6,83E-4M$.

Il est déduit que le TAC de l'eau Mont Roucous est plus faible que l'eau exutoire. Le fait que les deux TAC des échantillons soient bas indique que l'eau n'a pas un bon pouvoir tampon même si celui de l'eau EXU est meilleur que l'eau Mont Roucous. De plus l'eau est peu alcalinisée, le pH de l'eau est par conséquent acide. À noter que la présence de CO_2 aqueux dans l'eau diminuera d'autant plus le pH.

VI. DÉTERMINATION DU POTENTIEL D'OXYDO-RÉDUCTION Eh

Mode opératoire :

Pour déterminer le potentiel d'oxydo-réduction, un potentiostat a été utilisé. C'est un appareil électronique qui a pour but d'étudier les phénomènes électrochimiques (Despas, 2020). Le fonctionnement est assez simple, il faut plonger dans la solution en agitation une électrode en platine et une électrode de référence.

La méthode électrochimique de mesure est la chronopotentiométrie à courant nul. La durée totale de la mesure est de une minute avec des mesures tous les 0,2 secondes. La valeur obtenue sera la moyenne de toutes les valeurs obtenues durant cette minute. Cette manipulation est réalisée seulement pour l'échantillon d'eau provenant de l'exutoire, la valeur de potentiel d'oxydo-réduction concernant l'eau Mont Roucous nous a été donnée.

Résultats :

La formule dit :

$$rH_2 = \frac{2 F E_H}{2,3 R T} + 2 pH$$

Avec :

- E_H = potentiel mesuré = 0,3 V ;
- pH = 6,35 (mesuré dans le tp 2) ;
- $R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$;
- $T = T(^{\circ}\text{C}) + 273 = 21 + 273 = 294 \text{ K}$;
- F = constante de Faraday = 96500 coulombs.

Le calcul est réalisé pour l'échantillon EXU seulement :

$$rH_2 = \frac{2 * 96500 * 0,3}{2,3 * 8,314 * 294} + 2 * 6,35 = 23$$

Le calcul de cet indice permet de savoir si le liquide étudié est oxydant ou réducteur :

- Milieu réducteur : $0 < rH_2 < 28$;
- Milieu oxydant : $28 < rH_2 < 54$.

Le résultat obtenu pour l'eau de l'exutoire étant égal à 23 signifie que le milieu est réducteur. C'est donc un milieu où l'activité d'oxygène est très faible. De plus le résultat signifie que l'eau est peu minéralisée, ce qui est cohérent avec la valeur de résistivité trouvée lors du TP conductivité (Eautarcie, 2014). L'eau Mont roucous ayant un rh de 27,7 est moins réductrice que l'eau exutoire, elle est même quasiment considérée comme oxydante.

VII. ICP AES

Le but :

Le but était de doser 6 éléments présents dans l'eau (calcium, aluminium, fer, silicium, manganèse et magnésium) de manière précise. Pour cela l'ICP-AES a été utilisé (Inductively Coupled Plasma – Atomic Emission Spectroscopy en anglais ou Plasma à Couplage Inductif – Spectrométrie d'Émission Atomique en français). L'ICP-AES est une analyse qualitative, quantitative et multi-éléments. Cette technique permet le dosage de tous les éléments, sauf ceux que l'on trouve dans l'air comme par exemple le carbone, ou encore les gaz rares et éléments alcalin.

Préparation de la gamme étalon :

La solution initiale regroupant les 6 éléments à doser possédait une concentration de 100 ppm. Elle a été utilisée pour tous les étalons sauf pour le 1 et le 2 car les volumes à prélever auraient été trop faibles. Pour l'étalon 1 et 2, c'est la concentration finale de l'étalon 4 qui a été utilisée (soit 1 ppm).

La dilution de ces étalons a été réalisée à partir d'acide nitrique concentré à 1% pour pouvoir éviter les impuretés et boucher les capillaires de l'ICP-AES.

	Étalon 1	Étalon 2	Étalon 3	Étalon 4	Étalon 5	Étalon 6
Concentration initiale (ppm) : C_i	1	1	100	100	100	100
Concentration finale (ppm) : C_f	0,01	0,05	0,5	1	3	6
Volume fiole (mL) : V_f	50	50	50	50	50	50
Volume à prélever (mL) : V_i	0,5	2,5	0,25	0,5	1,5	3

Figure 15: Résultats de la préparation pour la gamme étalon

Pour chacune de ces concentrations choisies il fallait déterminer le volume de la solution initiale contenant les 6 éléments à doser (volume initial). La formule utilisé est la suivante :

$$C_i * V_i = C_f * V_f$$

$$V_i = \frac{C_f * V_f}{V_i}$$

Exemple pour la concentration finale à 6 ppm :

$$V_i = \frac{6 * 50}{100} = 3 \text{ mL}$$

Principe :

L'échantillon préparé sera prélevé à débit constant (15 L/s) à partir d'une sonde pour pouvoir atteindre le nébuleur qui permettra la filtration de ce dernier. Une fois filtrer l'échantillon va rencontrer l'argon pour former ce que l'on appelle le nébulisat. Celui-ci va ensuite dans la chambre de nébulisation (où seront sélectionnés que les petites « gouttelettes » qui formera l'aérosol. Les plus grosses vont dans la poubelle.

Ces gouttelettes monteront jusqu'à la torche à plasma (flamme verte). Un plasma c'est un état de la matière formé à partir d'un gaz (ici l'argon, c'est celui qui coûte le moins chère parmi les gaz pouvant être utilisés et de plus c'est un gaz facilement ionisable). La température de la flamme est comprise entre 8000 et 10000 K. Une fois les gouttelettes arrivées dans la torche, les éléments présents seront atomisés (ils passeront de l'état fondamental à l'état excité en l'espace d'une seconde et repasseront à l'état fondamental). Ce changement d'état permet l'émission d'un photon qui sera détecté et mesuré par un spectromètre monochromateur et son intensité sera comparé à celle émise par le même élément contenu dans un échantillon de concentration connue (gamme étalon ci-dessous). À noter que chaque élément émet à une longueur d'onde qui lui est propre. Il peut émettre à plusieurs longueurs d'ondes mais elles lui sont toujours propres, les autres éléments n'émettront pas à ces longueurs d'ondes.

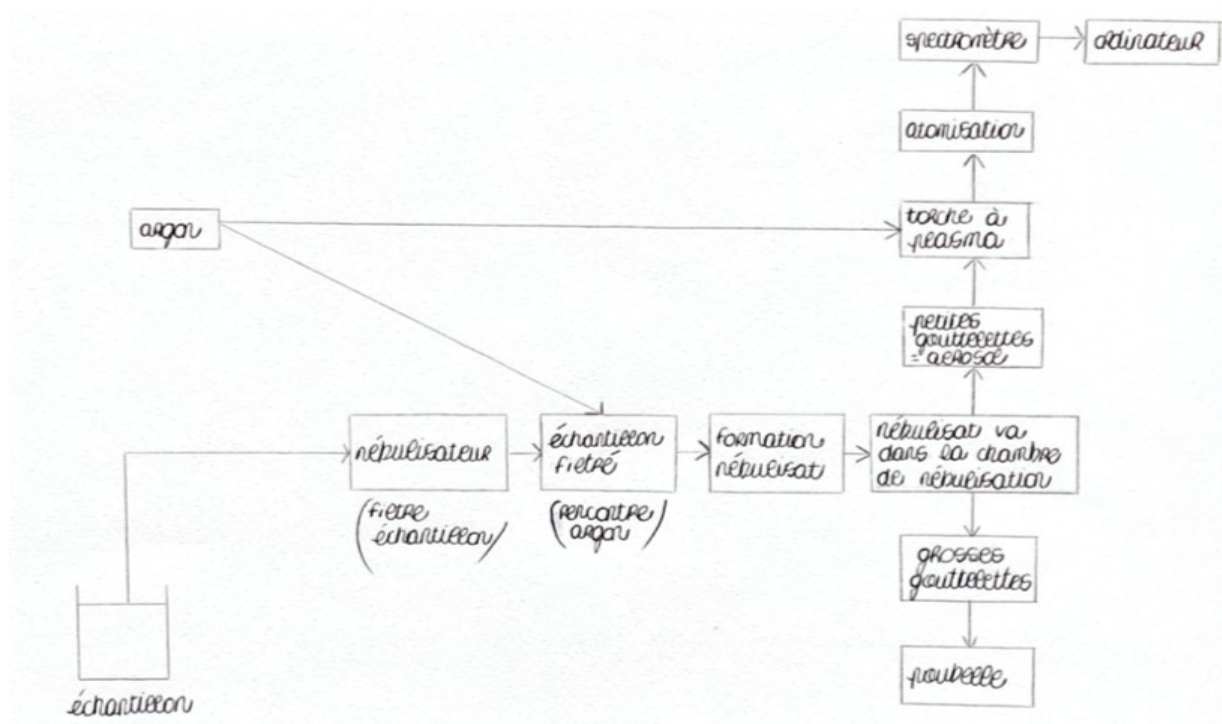


Figure 16: Schéma résumé du principe de l'ICP-AES

Résultats :

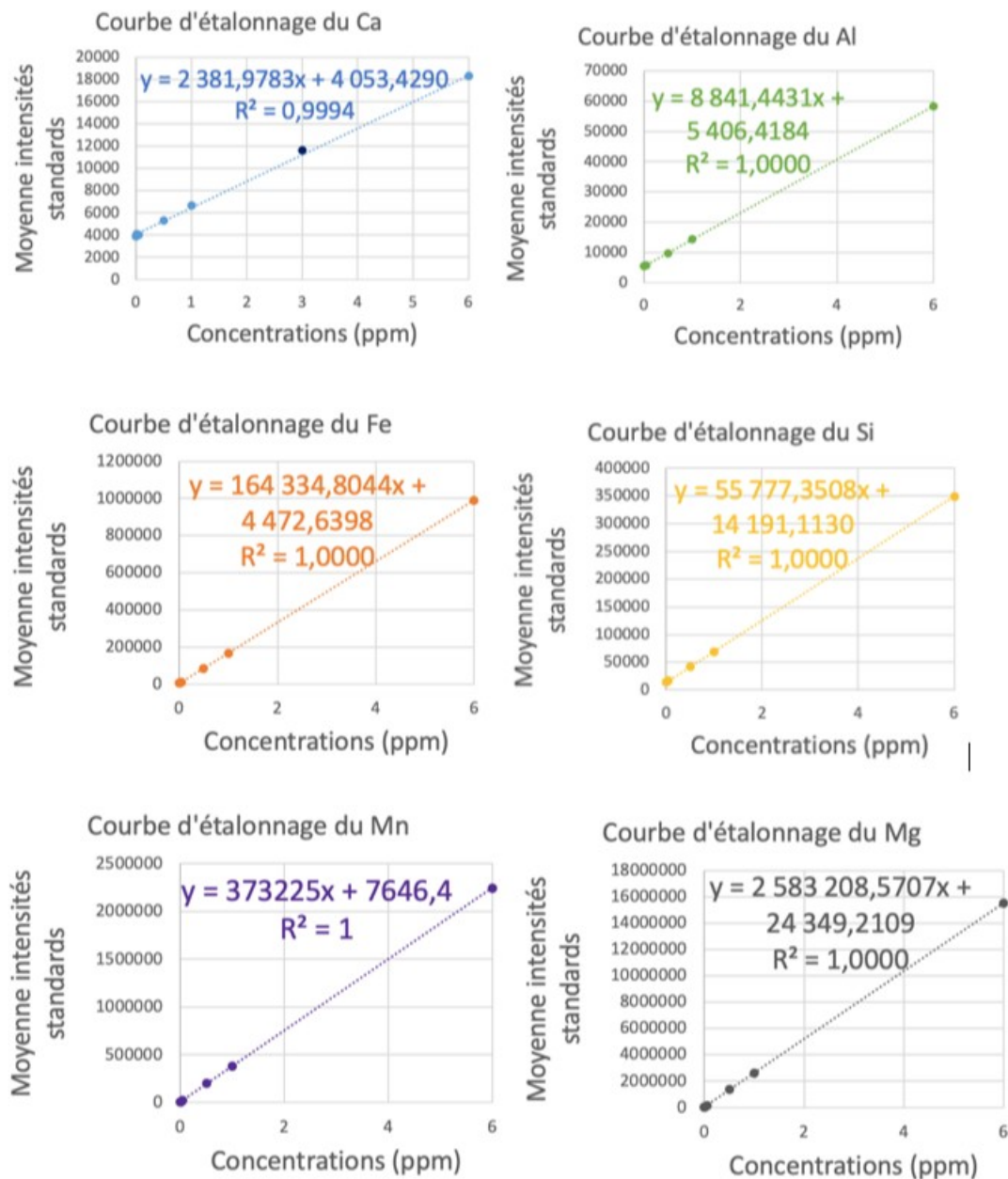


Figure 17: Courbes d'étalonnages des 6 éléments: moyenne intensités standards en fonction de la concentration en ppm

		Ca	Al	Fe	Si	Mn	Mg
Intensités échantillons	EXU	9143,74	5675,14	7655,13	227202,64	5930,13	1193601,59
	Mont Roucous	9238,68	5469,41	5501,37	213952,2	6260	1187839,03
Concentrations en ppm	EXU	2,14	0,03	0,02	3,82	0,00	0,46
	Mont Roucous	2,18	0,01	0,01	3,58	0,00	0,46

Figure 18: Résultats des concentrations pour tous les éléments

La gamme étalon est assez précise pour chaque élément, cela est visible premièrement par la courbe de tendance qui est une droite et aussi par le coefficient de détermination qui est égal à 1 ou très proche (0,9999). La courbe étalon la moins précise est celle du calcium, le coefficient de détermination étant égal à 0,9987.

Pour déterminer la concentration de tous les éléments, il fallait tracer une courbe étalon pour chaque ion. Ces courbes représentaient les moyennes des intensités standards en fonction des dilutions de la gamme étalon.

Une équation de droite était donc obtenue pour chaque élément. Il fallait ensuite utiliser cette équation pour déterminer la concentration de l'élément en question. Ci-dessous l'exemple pour le calcium pour l'échantillon exutoire :

$$y = 2381,9783x + 4053,4290$$

Avec :

y l'intensité de l'échantillon exutoire.

$$x = \frac{(9143,74 - 4053,4290)}{2381,9783} = 2,14$$

Après avoir calculer les concentrations de chaque éléments, il est possible d'en dégager que l'eau Mont Roucous et l'eau de l'exutoire contiennent majoritairement du calcium, du silicium et du magnésium.

Le fait qu'une eau contienne du calcium et du magnésium est tout à fait normal, ce sont des éléments naturels présents dans toutes les eaux, potables et non potables. Ces valeurs sont similaires des résultats précédents de la fiche « détermination de la concentration en ions calciums ». Concernant le taux de silicium, il peut être expliqué par le fait que ce bassin versant soit en contact avec le socle granitique, qui a une concentration élevé en silice.

VIII. CHROMATOGRAPHIE IONIQUE

Le but :

La chromatographie ionique a pour but principal de fixer sélectivement des anions ou des cations grâce à des échanges d'ions, elle permet donc la séparation et l'identification des ions présents. Plus précisément c'est une méthode séparative, d'identification et de quantification de molécules ioniques ou ionisables (Despas, 2020). Cette méthode est intéressante pour connaître la présence effective des ions présents dans l'eau Mont Roucous et l'eau de l'exutoire du bassin versant de Strengbach.

Préparation de la gamme étalon :

Il y avait 4 étalons cationiques et 4 étalons anioniques à préparer avec des concentrations comprises entre 1 et 50 ppm dans des fioles jaugées de 10 mL. Que ce soit pour les cations ou les anions, les concentrations choisies sont : 2 ppm, 10 ppm, 25 ppm et 50 ppm (Figure 19). La solution initiale cationique et la solution initiale anionique ont pour concentration 1000 ppm.

	Étalon 1	Étalon 2	Étalon 3	Étalon 4
Concentration initiale (ppm) : C_i	1000	1000	1000	1000
Concentration finale (ppm) : C_f	2	10	25	50
Volume fiole (mL) : V_f	10	10	10	10
Volume à prélever (mL) : V_i	0,02	0,1	0,25	0,5
Volume à prélever (μ L)	20	100	250	500

Figure 19: Résultats de la gamme étalon

Pour chacune de ces concentrations choisies il fallait déterminer le volume de la solution anionique ou cationique à prélever (volume initial). La formule utilisée est la suivante :

$$C_i * V_i = C_f * V_f$$
$$V_i = \frac{C_f * V_f}{C_i}$$

Exemple pour la concentration finale à 2 ppm :

$$V_i = \frac{2 * 10}{1000} = 0,02 \text{ mL} = 20 \mu\text{L}$$

Après la préparation des échantillons anioniques et cationiques pour la chromatographie ionique, il fallait préparer un échantillon contenant l'eau de l'exutoire et l'eau Mont Roucous.

Le principe :

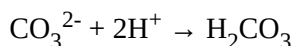
La chromatographie ionique se réalise grâce à un appareil regroupant : un réservoir à éluant, une pompe à haute pression, un injecteur, une colonne, un premier suppresseur puis un second et un détecteur qui finira par transmettre les résultats à l'ordinateur via un logiciel. L'éluant, aussi nommé phase mobile sera différent pour la chromatographie cationiques et anioniques :

- Pour les cations, l'éluant est composé de 1,7 mM d'acide dipicolinique et de 1,7 mM d'acide nitrique ayant un débit de 0,9 mL/min ;
- Pour les anions, l'éluant est composé de 7,5 mM de Na_2CO_3 et 0,75 mM de NaOH ayant un débit de 0,8 mL/min.

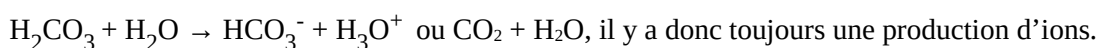
Les échantillons sont injectés via un injecteur possédant 6 voies. Cet injecteur permet le passage permanent d'éluant dans la colonne pour éviter des déséquilibres de séparation et il permet aussi l'injection de l'échantillon. Cela est possible par les pivotements des canaux qui change le sens de circulation (Figure 20). Grâce à ces canaux, l'injecteur est relié au passeur (injection de l'échantillon), à l'éluant, à la poubelle et à la colonne. L'échantillon rentre dans l'injecteur puis après le pivotement des canaux, il se fera pousser par l'éluant pour entrer dans la colonne (le volume d'échantillon qui va passer dans la colonne est de 20 μL pour une durée de 30 minutes). Le rôle de la colonne est la séparation des ions.

La colonne des cations mesure 25 cm et est chauffée à 55°C et la colonne des anions mesure 50 cm et n'est pas chauffée. Cette colonne possède une résine, les anions et cations doivent avoir une plus forte affinité pour celle-ci que pour l'éluant. L'éluant étant un électrolyte fortement chargé en sel, il est donc constitué de Na^+ et de OH^- . Lors du passage des ions, qui ont plus d'affinités pour la résine que pour l'éluant, ils vont prendre la place des ions de l'éluant, donc par exemple le Cl^- va prendre la place du OH^- ce qui va engendrer une libération du OH^- . Il se passe la même chose avec CO_3^{2-} .

Le suppresseur (n°1) supprime les ions « inutiles » comme CO_3^{2-} et OH^- en utilisant les ions H^+ .



Le problème c'est qu'il y aura formation d'une nouvelle espèce puisque H_2O et H_2CO_3 vont réagir ensemble, ce qui va donner :



Entre le suppresseur (n°1) et le détecteur il y a un nouveau surpresseur (n°2), celui-ci permet un dégazage (extraction du CO_2) et donc éviter la formation d'acide carbonique. Le suppresseur permet donc de transformer les ions présents dans la phase mobile en forme faiblement dissociée afin de ne pas avoir de « bruit de fond » sur le chromatogramme, la ligne de base est à environ $1,5 \mu\text{S}/\text{cm}$. La suppression a lieu seulement pour le cas des anions.

Enfin il y a le détecteur, ici un conductimètre, dont son principal avantage est sa réponse proportionnelle à la concentration des espèces, que nous voulons connaître. À noter que plus la différence d'affinité entre la phase mobile et les ions de l'échantillon sera grande, plus le temps de rétention de l'ion sera important.

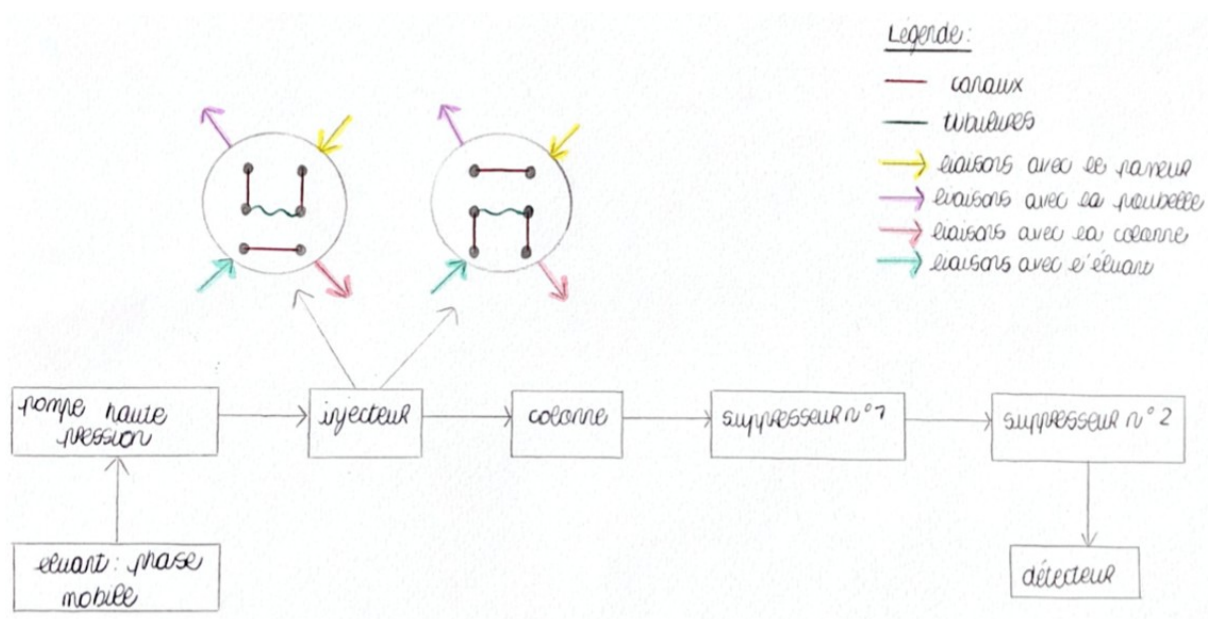


Figure 20: Schéma résumé du principe de la chromatographie ionique

Résultats pour les cations :

Ces chromatogrammes donnent une indication sur les cations présents dans l'eau de l'exutoire et l'eau Mont Roucous, et de par le temps de rétention nous montre l'affinité de chaque cation pour la colonne. En effet, le temps de rétention est le temps que met un ion à sortir de la colonne de chromatographie à partir du moment où il a été injecté.

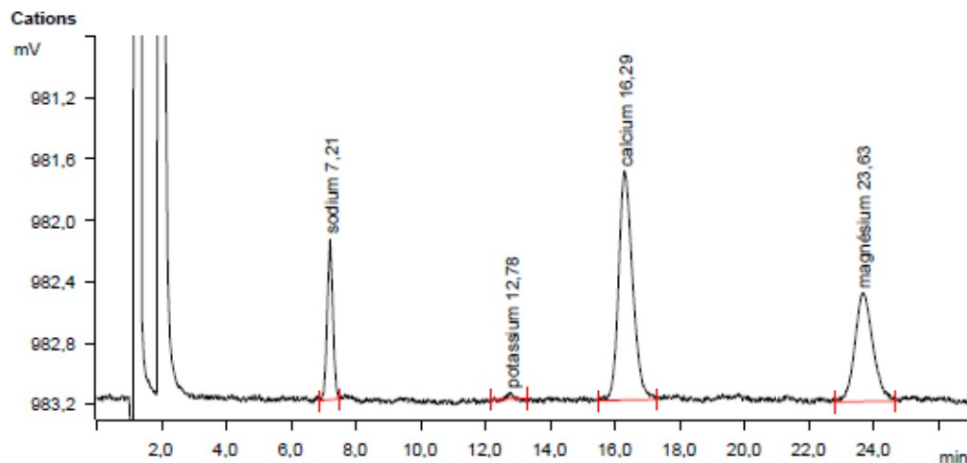


Figure 21: Chromatogramme pour l'échantillon Mont Roucous (cations)

Concernant l'eau Mont Roucous (Figure 21) il est remarquable que le sodium possède le temps de rétention le plus court, suivi par le potassium puis le calcium et le magnésium. Ici, le sodium est l'ion ayant le moins d'affinité pour la colonne

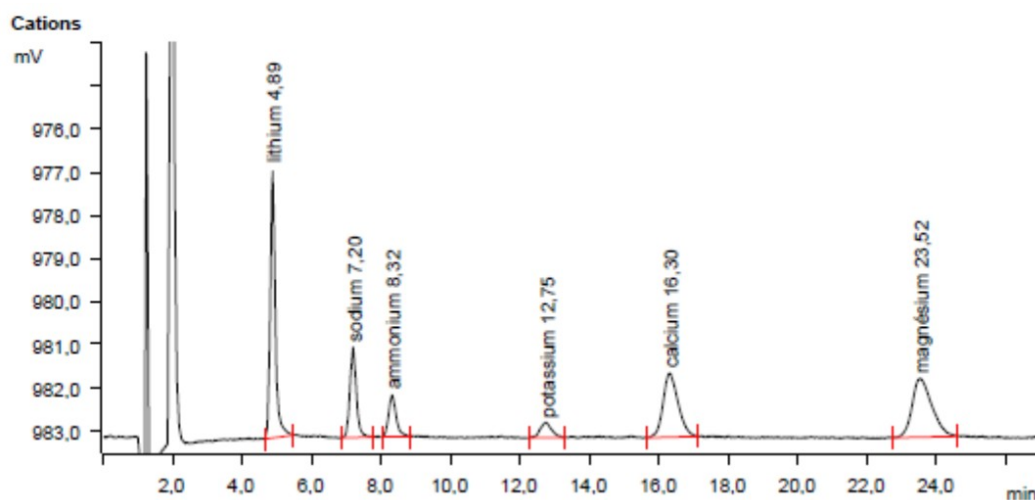


Figure 22: Chromatogramme pour l'échantillon exutoire (cations)

Concernant l'eau de l'exutoire (Figure 22) il est remarquable que le lithium possède le temps de rétention le plus court, suivi par le sodium, l'ammonium, le potassium, le calcium et le magnésium. C'est-à-dire que le lithium est l'ion ayant le moins d'affinité pour la colonne.

Temps de rétention (min)			4,9	7,2	8,3	12,7	16,2	23,6
Cations			Li ⁺	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺
Gamme étalon	2	Aire des pics	0,38	0,16	0,12	0,08	0,62	0,38
	10		2,23	0,67	0,72	0,35	1,05	1,35
	25		5,88	1,67	1,9	0,87	1,76	3,3
	50		11,39	3,18	3,67	1,68	2,9	6,1
Échantillons	Exutoire	Aire des pics	1,02	0,45	0,24	0,13	0,74	0,90
	Mont Roucous		/	0,21	/	0,00	0,75	0,46
Concentration (ppm)	Exutoire		4,56	6,36	3,36	3,31	3,89	5,99
	Mont Roucous		/	2,55	/	-0,49	4,10	2,31
Équation de droite			y = 0,2298 x - 0,0279	y = 0,063 x + 0,0495	y = 0,0741 x - 0,0087	y = 0,0334 x + 0,0194	y = 0,0472 x + 0,5564	y = 0,1195 x + 0,1843

Figure 23: Résultats de concentrations, de temps de rétention pour l'échantillon exutoire et Mont Roucous (cations)

Pour déterminer la concentration de tous les ions, il fallait tracer une courbe étalon pour chaque ion. Ces courbes représentaient les aires des pics en fonction des dilutions de la gamme étalon.

Une équation de droite est obtenue pour chaque ion. Il fallait ensuite utiliser cette équation pour déterminer la concentration de l'ion en question. Ci-dessous l'exemple pour le lithium de l'échantillon exutoire :

$$y = 0,2298 x - 0,0279$$

Avec :

y l'aire du pic échantillon exutoire = 1,02

$$x = \frac{(1,02 + 0,0279)}{0,2298} = 4,56 \text{ ppm}$$

Dans l'eau Mont Roucous il y a au total 4 cations (sodium, potassium, calcium et magnésium). Et dans l'eau de l'exutoire il y en a 6, ce sont les mêmes, il y en a deux en plus qui sont le lithium et l'ammonium. Les résultats de concentrations sont représentés dans le tableau ci-dessus (Figure 23).

Les ions sodium, potassium, calcium et magnésium sont retrouvés dans toutes les eaux potables ou naturelles. Cependant le lithium et l'ammonium présents dans l'eau de l'exutoire ne sont pas témoins d'une eau potable mais plutôt d'une eau naturelle plus ou moins polluée.

Ces deux cations sont synonymes de pollution. L'ammonium dans l'eau traduit un processus de dégradation incomplet de la matière organique. Cette matière organique est directement causée par les rejets organiques d'origine agricole, domestique ou industriel (Lenntech, nd). Le lithium quant à lui est un élément présent dans les batteries des technologies utilisées au quotidien comme les téléphones portables ou encore dans les piles par exemple. Cependant le recyclage n'est pas toujours bien respecté et les batteries/piles peuvent se retrouver dans l'environnement et le polluer, c'est la première hypothèse. La seconde, serait que du lithium serait stocké dans le sous-sol alsacien (Le Monde de l'énergie, 2019) et pourrait, par conséquent, contaminer le bassin versant du Strengbach. À l'heure actuelle, aucune étude sérieuse n'a été réalisée concernant ce sujet.

Résultats pour les anions :

Ces chromatogrammes donnent une indication sur les anions présents dans l'eau de l'exutoire et l'eau Mont Roucous, et de par le temps de rétention nous montre l'affinité de chaque anion pour la colonne.

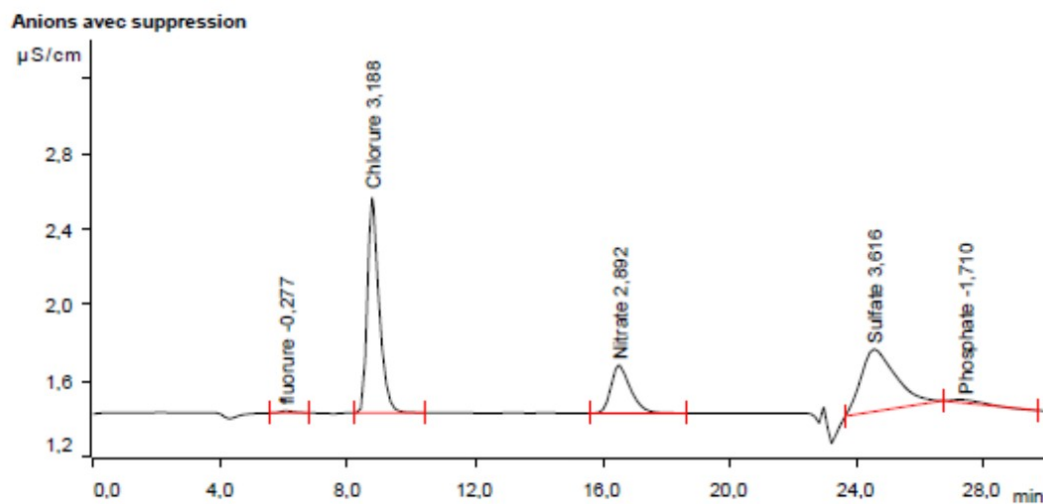


Figure 24: Chromatogramme pour l'échantillon Mont Roucous (anions)

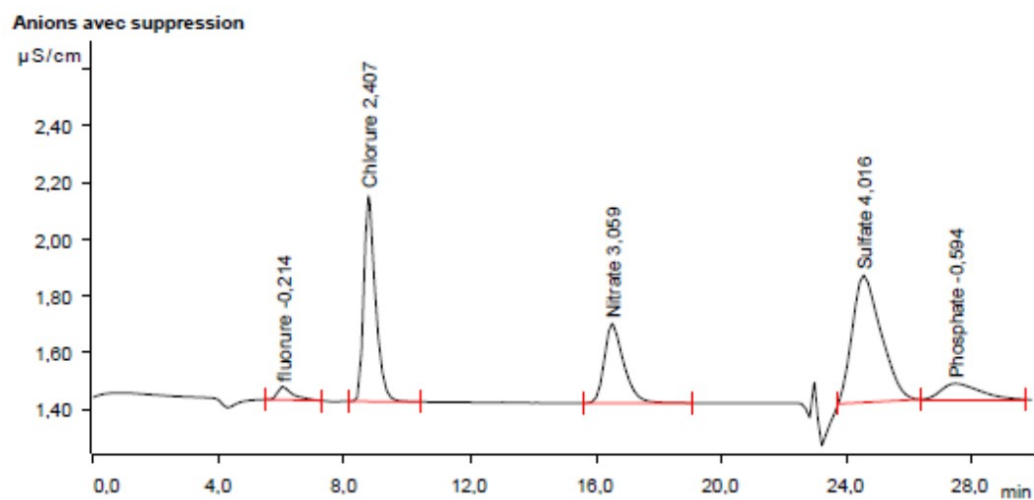


Figure 25: Chromatogramme pour l'échantillon exutoire (anions)

Concernant l'eau Mont Roucous et l'eau de l'exutoire (Figure 24 et Figure 25) il est remarquable que le chlorure possède le temps de rétention le plus court, suivi par le nitrate puis le sulfate et le phosphate. Ici, le fluorure est l'ion ayant le moins d'affinité pour la colonne mais sa concentration est cependant non quantifiable.

Temps de rétention (min)			6,03	8,79	14,2	16,5	24,6	27,5
Anions			F ⁻	Cl ⁻	Br ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	PO ₄ ³⁻
Gamme étalon	2	Aire des pics	0,62	0,35	0,14	0,17	0,32	0,21
	10		3,33	1,93	0,76	0,97	1,3	0,69
	25		8,33	5,04	2,05	2,6	3,42	1,54
	50		16,06	10,77	4,5	5,67	7,44	2,94
Échantillons	Exutoire	Aire des pics	0,03	0,31	/	0,2	0,47	0,08
	Mont Roucous		0,005	0,48	/	0,18	0,42	0,01
Concentration (ppm)	Exutoire		-0,21	2,40	/	3,05	4,01	-0,56
	Mont Roucous		-0,29	3,18	/	2,88	3,68	-1,79
Équation de droite			y = 0,3212 x + 0,0984	y = 0,2177 x - 0,213	/	y = 0,1151 x - 0,1511	y = 0,1494 x - 0,1293	y = 0,0567 x + 0,1116

Figure 26: Résultats de concentrations, de temps de rétention pour l'échantillon exutoire et Mont Roucous (anions)

Les anions présents dans l'eau Mont Roucous et l'eau de l'exutoire sont les mêmes, seules les concentrations sont différentes (Figure 26). Les anions les plus importants sont le chlorure (2,40 ppm pour l'exutoire et 3,18 ppm pour Mont Roucous), le nitrate (3,05 ppm pour l'exutoire et 2,88 ppm pour Mont Roucous) et le soufre (4,01 ppm pour l'eau exutoire et 3,68 ppm pour Mont Roucous). Les calculs réalisés pour obtenir ces concentrations sont les mêmes que la partie sur les cations.

Le fluorure et le phosphate laissent des traces mais leur concentration ne peut-être quantifiée car les résultats sont négatifs. Dans l'eau de l'exutoire il y a moins de chlorure que dans l'eau Mont Roucous, cependant il y a plus de nitrate et de sulfate. Cette plus forte concentration en nitrate et en sulfate peut-être expliqué par le fait que le bassin versant du Strengbach ne soit pas une ressource protégée des rejets agricoles, urbains et industriels contrairement à l'eau Mont Roucous, qui est une eau potable. Cette dernière est une eau minérale naturelle très protégée pour permettre justement son exploitation, elle est régulièrement surveillée pour que les normes de potabilité soient respectée.

Le fait qu'il y ait plus de chlorure dans l'eau Mont Roucous (3,18 ppm) pourrait justement être expliqué par le fait que ce soit une eau potable et pour assurer leur potabilité, les eaux subissent un traitement par chloration permettant la désinfection de l'eau pour la rendre potable. Cependant ce n'est pas le cas de l'eau Mont Roucous, qui est naturellement pure (Société des Eaux de Mont Roucous, nd). L'eau de l'exutoire possède un taux de chlorure moins important, elle est donc moins pure que l'eau Mont Roucous, mais ce taux n'est pas négligeable (2,40 ppm), ce qui lui assure tout de même aussi une certaine purification naturelle.

Les concentrations en sulfates ne dépassent pas les normes de potabilité que ce soit pour l'eau Mont Roucous, ce qui est normal sachant que c'est une eau potable, et aussi pour l'eau de l'exutoire. L'eau de l'exutoire possède une concentration en sulfate de 4,01 ppm, soit 4,01 mg/L et l'eau Mont Roucous possède une concentration en sulfate de 3,68 ppm, soit 3,68 mg/L. La norme définit un seuil maximal à 250 mg/L (Société des Eaux de Mont Roucous, nd) de sulfate, il est donc loin d'être dépassé.

C'est le même schéma qui se produit pour les nitrates, l'eau de l'exutoire possède une concentration en nitrate de 3,05 ppm, soit 3,05 mg/L et l'eau Mont Roucous possède une concentration en nitrate de 2,88 ppm, soit 2,88 mg/L. La norme définit un seuil maximal à 50 mg/L (Société des Eaux de Mont Roucous, nd) de nitrate, ces deux eaux respectent la norme.

Comparaison ICP AES et chromatographie ionique :

L'ICP-AES et la chromatographie ionique sont des méthodes très performantes, permettant d'obtenir des résultats précis. De plus, elles permettent une large gamme d'analyse en un temps rapide dans l'ensemble. Elles possèdent l'avantage d'être des machines automatisées, elles sont donc faciles d'utilisation même s'il faut toutefois un minimum de connaissance sur l'appareil. À contrario, l'entretien de ces appareils est un peu plus complexe, il faut donc avoir pour cela beaucoup plus de connaissances.

La chromatographie ionique joue un rôle primordial principalement dans l'analyse des eaux où elle est très performante pour la détermination d'anions (fluorures, chlorures, sulfates...) et de certains cations comme ceux de la famille des alcalins et alcalinoterreux (lithium, sodium, magnésium, calcium) (Caudon et Pradeau, 2010). L'ICP-AES joue, elle aussi, un rôle important dans l'analyse des eaux. En effet, elle permet l'analyse d'une très large gamme d'éléments, quasiment tous les éléments du tableau périodique (excepté, les éléments présents dans l'air, les gaz rares, ou les éléments alcalins).

Concernant les résultats, il a cependant été remarqué quelques anomalies. Effectivement la gamme des cations de la chromatographie ionique donne des résultats incohérents par rapports aux résultats trouvés par l'ICP-AES (qui eux-mêmes, sont en adéquations avec les résultats de la dureté totale et de la détermination des ions calcium ainsi que la fiche technique de l'eau Mont Roucous). Ce problème a été rencontré par tous les groupes, malheureusement il est impossible de savoir pourquoi les concentrations en cations trouvées en chromatographie ionique sont plus élevées que pour l'ICP-AES. D'autant plus que les différences de concentrations sont assez conséquentes. Par exemple concernant l'eau de l'exutoire il a été trouvé une concentration en Mg de 0,46 ppm, tandis que la chromatographie ionique donne une concentration de 5,99 ppm.

Cela est possiblement dû à un mauvais réglage de l'appareil au moment de l'analyse, ou alors un dysfonctionnement de ce dernier.

DISCUSSION

	Eau mon Roucous	eau EXU
résistivité (Ohm/cm)	31338,14	28628,69
température (°C)	20	21
TH (°F)	8,27E-01	8,15E-01
[Ca ²⁺] (mol/L)	7,65E-05	8,40E-05
[Mg ²⁺] (mol/L)	5,97E-06	-2,65E-06
[O ₂] (mol/L)	2,89E-04	2,36E-04
pH	5,85 – 6,6	6,30E+00
TAC (mol/L)	6,83E-04	1,37E-03
TA (mol/L)		
Réserve alcaline		
Eh	27,7	23

Figure 27: Tableau synthétique des valeurs de la fiche 1 à 6

Les résultats montrent que l'eau provenant du bassin versant du Strengbach n'a quasiment rien à envier à l'eau commercialisée Mont Roucous. Les résultats obtenus montrent une forte similarité entre les deux échantillons. L'eau Mont Roucous respecte les normes de potabilité et l'eau de l'exutoire les respecte quasiment hormis pour les ions ammonium dont la concentration est ici de 3,36 mg/L alors que l'OMS fixe un seuil maximal de potabilité à 0,2 mg/L (Lenntech, nd). Toutes deux sont des eaux très peu minéralisées qui se traduit par une très forte résistivité et un Eh inférieur à 28 signifiant un milieu réducteur. Elles ont un pH légèrement acide et se sont aussi des eaux douces au vue de leur faible valeur TH (Figure 27). Pour ce qui concerne l'exutoire, beaucoup de ces paramètres sont impactés par la roche mère granitique du Brézouard d'âge 330 Ma présentant un caractère acide prononcé (OHGE, nd). En effet, c'est une roche très peu minéralisée, par conséquent les concentrations des différents ions trouvés sont très faibles car il sont issus de l'altération des minéraux de la roche. L'eau de l'exutoire semble posséder malgré tout plus d'ions que l'eau Mont Roucous, ce ne sont que des estimations car les résultats de chromatographie ionique semble avoir été erronés. Une eau faible en ions alcalins peut laisser supposer que le pH sera légèrement acide, c'était le cas pour l'eau de l'exutoire et l'eau Mont Roucous. Le cas contraire sera observé pour l'eau Carola (Annexe 1), dite dure qui est très minéralisée surtout en Ca²⁺ et avec un pH légèrement basique (pH = 7,5) (SAEM, nd). La plus faible présence d'O₂ dissous dans l'eau d'exutoire peut indiquer que le bassin versant possède une activité biologique, anthropique ou autre, plus importante que pour l'eau Mont Roucous. Quelques paramètres néfastes sont apparus lors des manipulations de chromatographie ionique pour l'eau prélevée à l'exutoire du bassin comme la présence de lithium et d'ammonium. Les résultats sur les pH des eaux restent à discuter puisque celui de l'eau Mont Roucous est mesuré à 6,6, pourtant sur l'étiquette, le pH est affiché à 5,85 (Annexe annexe 1) soit une différence de 0,75. L'eau Mont Roucous serait d'après les

mesures, plus basique que l'eau exutoire. Au vue des résultats obtenus en ICP-AES à propos de la concentration des éléments alcalins plus importants pour l'eau de l'exutoire (Figure 18), il est plus probable que l'eau Mont Roucous soit plus acide que l'eau d'exutoire, ce qui signifie que nos mesures restent à discuter. L'eau du bassin versant étant totalement naturelle et non traité, il est normal que certains paramètres de pollution comme les nitrates et les sulfates soient plus présent que dans l'eau Mont Roucous (Figure 23, Figure 26). L'eau Mont Roucous n'est pas traité non plus mais elle est directement prélevées dans la nappe, elle sera moins impacté par les activités anthropiques et biologiques. Les résultats concernant la détermination en ions calcium et magnésium restent à discuter. En effet bien que les résultats soient similaires concernant la méthode ICP-AES et l'électrode spécifique, c'est moins le cas pour la chromatographie ionique.

CONCLUSION

Les diverses manipulations de travaux pratiques ont été menées pour deux échantillons, l'eau de l'exutoire du bassin du Strengbach ainsi que l'eau commerciale Mont Roucous. Les manipulations, qui sont complémentaires les unes des autres, sont plutôt simples à réaliser et elles amènent à une analyse détaillée et complète permettant d'avoir une indication précise sur la qualité et la composition des eaux étudiées. Cependant, même si les manipulations sont simples à réaliser il y avait tout de même une difficulté majeure qui est la précision, en effet certains éléments à doser sont présents en quantité infime il était donc nécessaire d'être le plus précis possible dans les dosages par exemple (à la goutte près), pour que les résultats ne soient pas faussées.

Les résultats obtenus sont dans l'ensemble corrects et cohérents entre eux, hormis pour l'analyse anioniques et cationiques par la chromatographie ionique où les résultats ne sont pas cohérents avec les autres manipulations. Ce problème rencontré est difficilement explicable, même si des suppositions peuvent être faites comme par exemple un potentiel dysfonctionnement de l'appareil.

L'eau de l'exutoire ainsi que l'eau Mont Roucous sont d'une bonne qualité. L'eau de l'exutoire est d'une moins bonne qualité, ce qui est normale car elle n'est pas traitée, et n'est pas prélevée dans les nappes comme l'eau commercialisée Mont Roucous. À l'exception de quelques éléments comme la présence d'ammonium ou de lithium, l'eau de l'exutoire pourrait être une eau potable. En effet concernant les nitrates, les sulfates et le chlorure elle respecte les normes de potabilité. L'eau Mont Roucous quant à elle, respecte entièrement les normes de potabilité et les résultats obtenus sont quasiment similaires à l'étiquette de composition collée sur la bouteille. Nous pouvons dire les manipulations réalisées ont été précises dans l'ensemble.

La réalisation de ces travaux pratiques est un bref aperçu des analyses qui sont réalisées dans des laboratoires spécialisés dans l'analyse des eaux. En laboratoire les manipulations sont plus nombreuses et sûrement réalisées avec d'autant plus de précision.

BIBLIOGRAPHIE

C

Carola. (nd). « source Carola ». <https://www.carola.fr/Source-Carola.html>. Consulté le 25 mars 2020

CAUDRON Eric et Dominique PRADEAU. (2010). « Chromatographie ionique minérale Phases stationnaires et méthodes de séparation ». *Techniques de l'ingénieur Chromatographie et techniques séparatives* ». <https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/mesures-analyses-th1/chromatographie-et-techniques-separatives-42385210/chromatographie-ionique-minerale-p1450/>. Consulté le 30 mars 2020.

D

Despas, C. (2020). « Techniques d'étude des eaux naturelles et polluées – caractérisation des composés minéraux ».

E

Eautarcie. (2014). « Bioélectronique : concepts de base ». <https://www.eautarcie.org/doc/article-bioelectronique-concepts-base-fr.pdf>. Consulté le 23 mars 2020.

L

Lenntech. (nd). « Ammonium : propriété, effets sur la santé, l'environnement et techniques d'élimination ». <https://www.lenntech.fr/francais/ammonium-environnement.htm#ixzz6IMuMCv3Q>. Consulté le 25 mars 2020.

M

Le Monde de l'énergie. (2019). « L'Alsace pourrait bientôt produire une part importante du lithium consommé en France ». <https://www.lemondedelenergie.com/alsace-production-lithium/2019/11/08/>. Consulté le 30 mars 2020.

O

OHGE (nd). « Le site » <http://ohge.unistra.fr/rubrique3.html?lang=fr>. Consulté le 2 avril 2020

S

Société des Eaux de Mont Roucous. (nd). « Composition Eau Minérale Mont Roucous ». <https://www.mont-roucous.com/eau-minerale/composition-eau/>. Consulté le 29 mars 2020.

ANNEXES

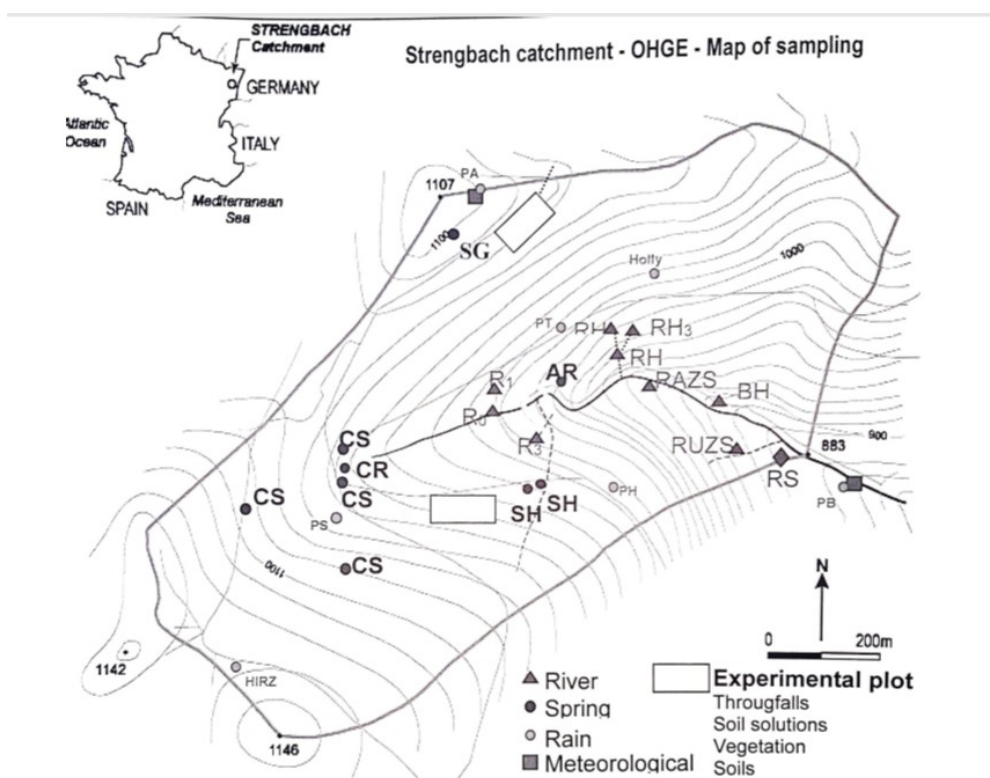
Résultats d'analyses faites sur différents échantillons d'eau (à titre indicatif)

Nature du prélèvement	pH	Conductivité ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	Dureté totale (mmol/l de Ca^{2+})	Teneur en nitrate (mg/l)
Eau distillée	5,5	2	0,02	<0,5
Eau du robinet (Strasbourg)	7,4	465	3,5	5
Eau Carola	7,3	995	2,98	1

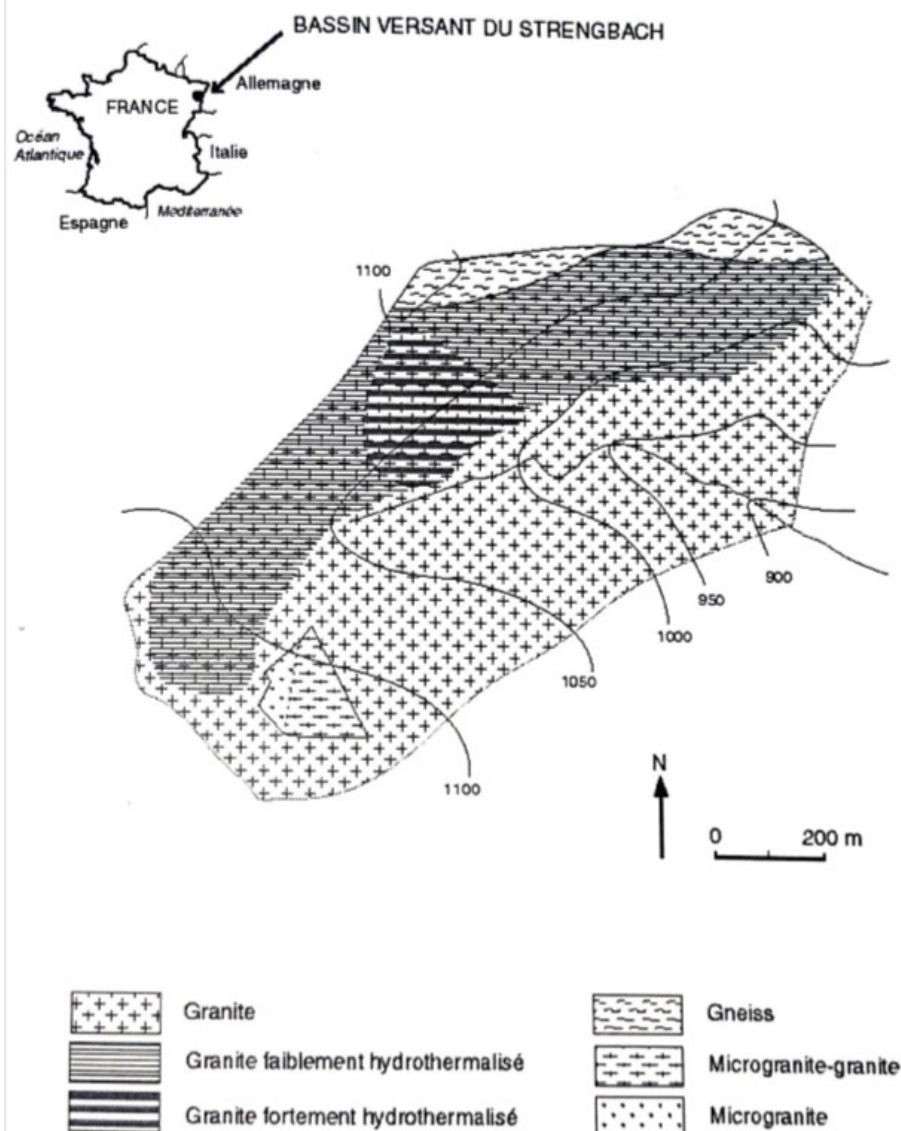
Donnée sur l'eau Mont Roucous

pH = 5,85	R > 30 000 ohm cm	résidu = 25 mg/L	rH ₂ = 27,7
[Na ⁺] = 3,1 mg/L	[SO ₄ ²⁻] = 2 mg/L		
[Mg ²⁺] = 0,5 mg/L	[CO ₃ ²⁻] = 6,3 mg/L		
[Ca ²⁺] = 2,4 mg/L	[NO ₃ ⁻] = 3 mg/L		
[K ⁺] = 0,4 mg/L	[Cl ⁻] = 3 mg/L		
	[F ⁻] < 0,1 mg/L		

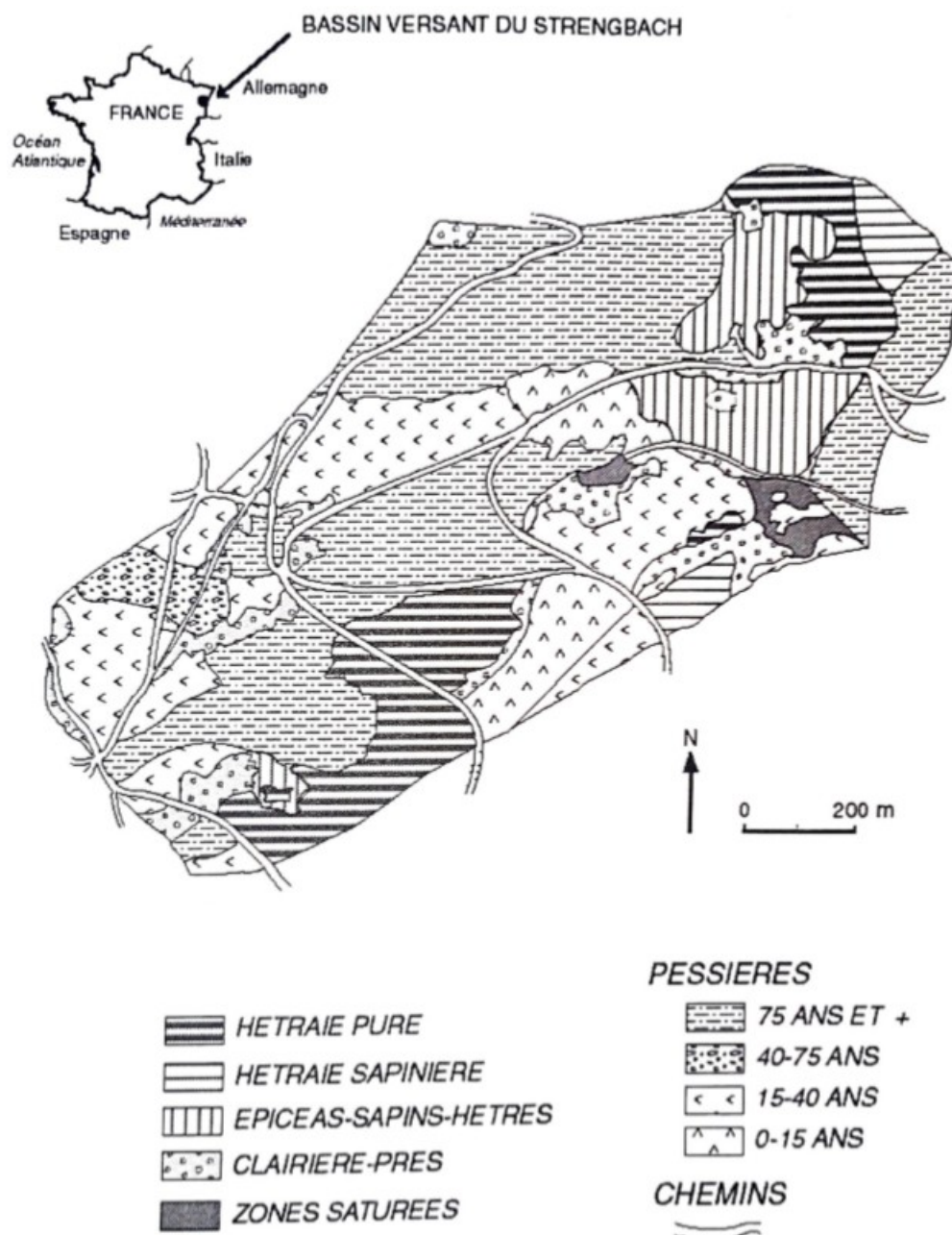
annexe 1: Résultats d'analyses faites sur différents échantillons d'eau



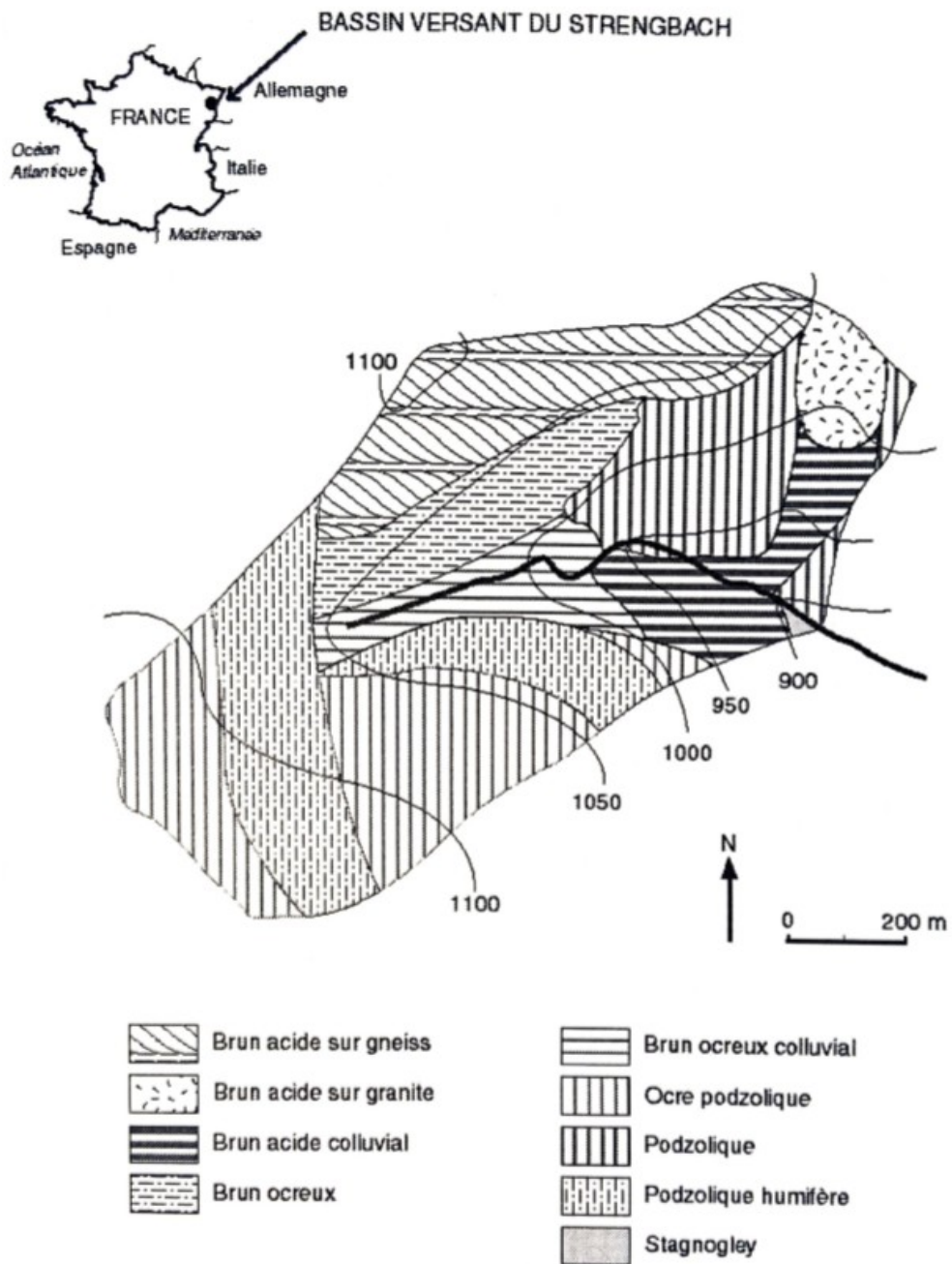
annexe 2: Carte topographique du site du bassin versant de Stengbach avec localisation des différents sites de prélèvements



annexe 3: Carte de la description géologique



annexe 4: carte de la description écologique



annexe 5: Carte de la description pédologique