



THESE
PRÉSENTÉE

A LA FACULTE DES SCIENCES DE L'UNIVERSITE D'ABIDJAN

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR 3^e Cycle

(Spécialité Chimie-Physique)

Par

Edith Akissi KOUASSI
Maître es Sciences

Détermination des teneurs en fluorures, chlorures et bromures
par potentiométrie à électrodes spécifiques et par
fluorescence X, de la lagune Ebrié et des nappes d'eau.

Soutenue le 29 Juin 1985 devant la commission d'examen :

M.	Y. BOKRA	Professeur à la Faculté des Sciences d'Abidjan	Président
Mme	R. EHOLIÉ	Professeur à la Faculté des Sciences d'Abidjan	} Examineurs
MM.	T. Y. N'GUESSAN	Professeur à la Faculté des Sciences d'Abidjan	
M.	C. AZOKPOTA	Maître de Conférence à la Faculté des Sciences d'Abidjan	
M.	A. HACHEM	Maître Assistant à la Faculté des Sciences d'Abidjan	

A LA MEMOIRE DE MES TANTES :

KOUASSI AFFDUE

ET

KOUADIO LOUISE

A JD

et

A YANN HEFALY

A MES PARENTS

EN TEMOIGNAGE DE MON AFFECTION

ET

DE MA PROFONDE RECONNAISSANCE

A MES FRERES ET SOEURS

A MES AMIS

POUR TOUT

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Chimie-Physique de la Faculté des Sciences de l'Université Nationale d'Abidjan.

Je tiens à remercier très sincèrement Monsieur BOKRA Yobou, Professeur à l'Université Nationale d'Abidjan pour la confiance qu'il m'a témoignée en m'accueillant dans son laboratoire. Il a inspiré mon travail et a toujours su le conduire avec patience et sympathie.

Mes remerciements vont également à :

Madame EHOLIE Rose, Professeur à l'Université Nationale d'Abidjan, pour avoir accepté de participer au jury de cette Thèse.

Monsieur N'GUESSAN Yao T., Professeur à l'Université Nationale d'Abidjan pour l'honneur qu'il me fait en acceptant de juger ce travail.

Monsieur AZOKPOTA Célestin, Maître de Conférences à l'Université Nationale d'Abidjan pour les fructueux échanges que nous avons eus. Je lui suis extrêmement reconnaissante pour le concours qu'il a apporté à cette étude.

Monsieur HACHEM Ahmed, Maître Assistant au Département de Physique de l'Université d'Abidjan, pour son aimable collaboration qui m'a permis de m'initier aux techniques d'analyse par fluorescence X. Ses conseils m'ont été d'un atout précieux dans la réalisation de cette Thèse. Il a bien voulu consacrer une partie de son temps pour juger ce travail. Je tiens à lui témoigner ma profonde gratitude.

.../...

Je voudrais remercier tout particulièrement Monsieur RAMANY BALA P., Maître Assistant au Département de Physique de l'Université d'Abidjan pour sa grande disponibilité à la discussion, pour sa rigueur scientifique et aussi pour le concours qu'il a apporté à cette étude.

Je tiens aussi à exprimer mon amitié à tous les camarades de laboratoire : AKA Kouassi Henri, YOLOU Séri, KONE Ali, KOTCHI Kouadio et YAPI Assemian pour leur sympathie et leurs conseils.

La mise en forme définitive de ce mémoire a été réalisée par Mademoiselle BABAN Irmine Abyoro. Qu'elle en soit remerciée.

- PLAN DU TRAVAIL -

INTRODUCTION. 1

CHAPITRE I : RAPPELS SUR LES METHODES D'ANALYSE UTILISEES.

I - METHODE POTENTIOMETRIQUE 5

I. 1 - Généralités 5

I. 2 - Electrochimie des électrodes spécifiques à membrane..... 8

I. 2.1 - Définition d'une électrode spécifique: 8

I. 2.2 - Principe de fonctionnement - Tension développée. 11

I. 2.3 - Caractéristiques d'une électrode spécifique. 15

I. 2.3.1 - Sélectivité 15

I. 2.3.2 - Limite de détection 17

I. 2.3.3 - Influence du pH: 17

I. 2.3.4 - Temps de réponse 19

I. 2.3.5 - Effet de la température 10

II - METHODE DE LA FLUORESCENCE X 21

II. 1 - Généralités 21

II. 2 - Principe de l'analyse par fluorescence X..... 24

CHAPITRE II : PARTIE EXPERIMENTALE

I - ANALYSE PAR ELECTRODES SPECIFIQUES A MEMBRANE..... 28

I. 1 - Dispositif expérimental	28
I. 1.1 - Potentiomètre	28
I. 1.2 - Electrodes	28
I. 2 - Conditions expérimentales	32
I.2.1 - Préparation des solutions	32
I. 2.1 - Solutions standard	32
I. 2.1.2 - Solution tampon	33
I. 2.2 - Méthodes de mesures	34
I. 2.2.1 - Méthode directe	35
I. 2.2.2 - Méthode de l'addition simple	35
I. 2.2.3 -- Méthode de "SPIKE" ou petits accroissements	38
I. 2.2.4 - Technique de "solutions séparées"	39
I. 3 - Calcul d'erreur.	42
II - ANALYSE PAR FLUORESCENCE X (XRFA)	43
II. 1 - Appareillage	43
II. 1.1 - Système "porte-source, collimateur et porte-échantillon"	43
II . 1.2 - Détecteur	46
II. 1.3 - Electroniques associées.	46

.../...

II. 2 - Résolution de la chaîne	47
II. 3 - Etalonnage en énergie	48
II. 4 - Préparation des échantillons	49
II. 5 - Détermination des surfaces des photopics	50
II. 6 - Efficacité du détecteur	52
II. 7 - Détermination des concentrations	53

CHAPITRE III - RESULTATS ET DISCUSSIONS

I - DETERMINATION DE LA CONSTANTE DE SELECTIVITE K_{ClBr} DE L'ELECTRODE SPECIFIQUE DES IONS Cl^- EN PRESENCE DES IONS Br^-	59
II - ETUDE DE LA VARIATION DU COEFFICIENT D'ACTIVITE DES IONS Cl^- EN FONCTION DE LA FORCE IONIQUE.	63
III - DETERMINATION DES CONCENTRATIONS DE FLUORURES, CHLORURES ET DE BROMURES ..	68
III. 1 - Fluorures	68
III. 2 - Chlorures	72
III. 3 - Bromures	87
IV - DETERMINATION DES RAPPORTS $\frac{[Fluorures]}{salinité}$, $\frac{[Chlorures]}{salinité}$, $\frac{[Bromures]}{salinité}$ PAR SECTION ET EN FONCTION DU TEMPS.	91
V - EVOLUTION DES CONCENTRATIONS EN FONCTION DE LA MAREE.....	98
CONCLUSION.....	102
BIBLIOGRAPHIE	105

INTRODUCTION

De nombreux travaux consacrés à l'environnement témoignent de l'intérêt particulier que les organismes internationaux (1, 2, 3) et les nations elles-mêmes (4) accordent aux problèmes de pollution. Ces différentes instances se préoccupent des actions à entreprendre pour tenter de protéger notre environnement contre diverses agressions dues essentiellement aux conséquences néfastes d'une croissance accélérée.

Si la pollution est un mal vivement ressenti dans les pays développés, elle n'épargne pas non plus ceux en voie d'émergence. Ainsi, depuis la conférence sur l'environnement tenue à STOCKHOLM en 1972 (2), les organismes nationaux spécialisés confrontent leurs efforts sur l'étude de la pollution en Côte d'Ivoire (4). Des travaux (5, 6, 7) ont été réalisés dans ce domaine essentiellement sur le système lagunaire ivoirien, en vue de mieux appréhender le problème et de proposer éventuellement des solutions de lutte contre ce fléau. Le nombre relativement élevé et la diversité de ces travaux effectués depuis une dizaine d'années, attestent d'une prise de conscience réelle du rôle important que joue le système lagunaire dans l'équilibre à la fois écologique et socio-économique du pays. Ces études couvrent divers aspects :

- Certains chercheurs tels que DEBYSER (8) et TASTET (9) ont contribué à une meilleure connaissance de la structure géologique de la lagune en menant des études sur la sédimentation.
- D'autres comme RAMANY BALA (10) en particulier, se sont intéressés à l'hydrologie de la lagune en étudiant l'hydrodynamique du système lagunaire Ebrié. L'hydrologie de ce milieu saumâtre est régie principalement par les apports des eaux marines (ouverture du Canal de Vridi) et ceux des eaux continentales.

.../...

- le climat lagunaire a été étudié par différents auteurs et récemment, DURAND et CHANTRAINE (11) ont fait le bilan de toutes les informations disponibles sur ce sujet. Ce climat est présenté comme la résultante des influences des climats marins et terrestres.
- sur le plan de la biologie, des travaux (6, 12) ont été réalisés sur la flore lagunaire. LEMASSON et al. (12) ont tenté d'évaluer la biomasse sur la base de paramètres tels que : le carbone particulaire, la chlorophylle, le phosphate particulaire et l'adénosine tri-phosphate (ATP). La biomasse serait due essentiellement aux algues.

Pour ce qui est de la faune lagunaire, des études ont été menées sur plusieurs espèces de poissons (13), de crevettes (14) et de mollusques (15). L'étude la plus complète sur l'ensemble de la faune lagunaire semble être jusqu'ici celle de ZABI (16). Elle a permis d'établir une cartographie des différents organismes vivants de la lagune Ebrié, montrant ainsi la richesse naturelle de ce milieu saumâtre.

- la pollution proprement dite, a fait l'objet de plusieurs études (7,17) dans la région urbaine d'Abidjan. Les paramètres déterminés étaient la demande biochimique en oxygène (D_B O), la demande chimique en oxygène (DCO), l'oxygène dissous, la salinité les sels nutritifs (phosphates, nitrates, sulfates ...) et la transparence. Ces différents paramètres ont contribué à établir qu'en raison de leur enclavement (faible circulation des eaux dans le fond), les baies de Cocody, de Marcory et surtout celle de Biétri étaient les points les plus sensibles à la pollution due aux effluents domestiques et aux eaux usées industrielles.

Une étude sur les peuplements des organismes vivants liés à la pollution a été réalisée par ZABI (18) dans ces trois baies. Il a noté alors la prolifération accrue de certaines espèces dans

.../...

les baies de Cocody et de Biétri. Dans le même temps, il a enregistré la raréfaction, voire la disparition d'autres espèces dans la baie de Marcory. Ces différents organismes vivants ont été identifiés comme des espèces indicatrices de pollution dans la lagune Ebrié.

Une partie des travaux de recherche du Laboratoire de Chimie-Physique de l'Université d'Abidjan se situe dans ce contexte. Elle s'intéresse à la pollution de l'air, à celle des eaux et aux phénomènes de corrosion. En ce qui concerne la pollution atmosphérique, les oxydes d'azote ont déjà été étudiés dans l'atmosphère d'Abidjan (19) et une méthode de détermination des concentrations de l'acide nitrique a été mise au point (20).

Une étude sur la pollution lagunaire a été réalisée dans les zones d'habitation (Hotel du Golf, Cocody relais ...) par BONI (21). Les ions étudiés étaient les sulfates, phosphates, nitrates, nitrites et les chlorures. Leurs concentrations ont été obtenues par la méthode de spectrophotométrie d'absorption moléculaire ou colorimétrie et par le titrage volumétrique simple.

La méthode volumétrique étant peu précise et demandant un temps d'analyse assez long, nous a amené à envisager d'autres techniques : la potentiométrie à électrodes spécifiques et la fluorescence X. Ces méthodes, déjà connues dans l'analyse quantitative, semblent avoir été très peu utilisées dans des études de pollution des eaux dans notre pays.

Parmi les nombreuses propriétés des éléments contenus dans les eaux, deux d'entre elles peuvent être mises en relief :

- la première propriété est la toxicité. Les éléments tels que le fluor, le bore et certains métaux (le fer ...) sont nécessaires à la vie à très faible dose mais présentent aussi des

.../...

seuils de toxicité très bas (22). Par exemple, en quantité importante les fluorures peuvent causer la détérioration des dents. Par contre les fluorures sont ingérés en faible quantité dans la prophylaxie des caries dentaires (23). Dans l'eau potable, les concentrations de fluorures autorisées par différentes législations sont :

- 1,0 ppm dose limite. Arrêté du Ministère de la Santé Publique :
1 - 8 - 1961, France.
- 0,8 à 1,5 ppm limite de sécurité recommandée variable suivant la température de l'eau moyenne annuelle diurne.
OMS 70 Europe. USPHS 62.

L'éventail généralement proposé pour le fluor ainsi que les doses permises pour les autres éléments sont décrits en annexe.

- la deuxième propriété est le caractère corrosif. Les halogénures, en particulier les chlorures, sont très corrosifs et leur action sur les installations métalliques est souvent redoutée (corrosion par piquuration) (24).

L'importance biologique de ces éléments (le fluor en particulier (25, 26)) d'une part et l'impact économique de la corrosion d'autre part (27), expliquent l'intérêt de l'étude de ces éléments. Dans cette optique, le travail que nous allons présenter est consacré à la détermination des concentrations des fluorures, chlorures et bromures dans les eaux ivoiriennes. Nous nous intéressons non seulement à la lagune Ebrié (zone urbaine d'Abidjan) mais aussi aux eaux de forage (provenant des régions du Centre et du Sud de la Côte d'Ivoire) consommées par certaines populations rurales.

La présentation des deux techniques d'analyse utilisées fait l'objet du premier chapitre de cette étude. Ensuite l'aspect expérimental est traité au deuxième chapitre. Les résultats de mesures effectuées ainsi que leurs interprétations sont exposés au troisième chapitre.

CHAPITRE I

RAPPELS SUR LES METHODES D'ANALYSE UTILISEES

I - METHODE POTENTIOMETRIQUE

I. 1 - Généralités

L'utilisation des électrodes spécifiques à membrane en potentiométrie en tant que méthode électrochimique d'analyse est connue depuis le début du siècle. Cependant, l'emploi de ces électrodes se limitait à celle de verre dont la membrane était constituée d'un matériau vitreux. Cette électrode spécifique fut commercialisée pour la première fois en 1929. Elle permettait initialement la mesure des activités de l'ion hydrogène en solution selon la relation de Nernst :

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{F} \ln a_{H^+}$$

E : potentiel mesuré

E[°] : potentiel standard

a_{H⁺} : activité de l'ion hydrogène.

Bien plus tard, des électrodes de verre spécifiques d'ions alcalins (Na⁺, K⁺ etc ...) furent réalisées et permettaient de mesurer l'activité de ces ions par une relation analogue à celle écrite ci-dessus. Quelques travaux et les concepts théoriques sur ce sujet ont fait l'objet d'un ouvrage très complet écrit par EISENMAN (28).

Parallèlement, les études de DONNAN (29, 30) sur les membranes microporeuses ont mis en évidence une certaine perméabilité sélective par rapport à un type d'ion (anion ou cation) et ont permis d'établir une relation entre cette perméabilité et la composition de la membrane (collodion, gels, protoplasmes de cellules animales ou végétales ...).

De nombreux auteurs entreprirent alors des études sur les potentiels de membrane, en vue de réaliser des électrodes

.../...

spécifiques qui permettraient d'exprimer le potentiel de membrane en fonction des activités de l'ion perméable (31, 32). Actuellement, les investigations sur la construction des électrodes spécifiques continuent de susciter l'intérêt des chercheurs (33, 34, 35, 36), qui tentent de mettre en oeuvre de nouvelles électrodes spécifiques ou d'améliorer les performances de celles existant déjà.

Plusieurs théories sur les potentiels de membrane furent suggérées. L'une des plus élaborées, développée par HELFFERICH (37) expose les principes fondamentaux conduisant aux expressions thermodynamiques des différences de potentiel à l'interface membrane-électrolyte ainsi qu'à l'intérieur de la membrane. Plus tard, d'autres auteurs ont contribué à préciser les notions d'électrodes spécifiques et à étudier les conditions optimales de fonctionnement ainsi que les domaines d'application de ces électrodes (38).

Les électrodes à membrane spécifiques d'ions autres que les ions hydrogène ou alcalins, prirent une importance notable dans la potentiométrie, dès lors qu'il fut établi une loi identique à la loi de Nernst entre le potentiel de membrane et les activités de l'ion pour lequel la membrane est perméable. Depuis les années 1966 - 1967, l'apparition dans le commerce de nouvelles électrodes à membrane spécifiques d'ions (tels que les ions fluorure, nitrate, chlorure) pour lesquels il n'existait pas jusque là d'électrode métallique appropriée a considérablement élargi le domaine d'application de la potentiométrie.

Dans bien des cas, la difficulté essentielle que représente l'interférence d'espèces dissoutes en solution est surmontée par des techniques appropriées, et les électrodes spécifiques à membrane sont utilisées pour des applications particulières dans divers domaines. Par exemple :

.../...

- sur le plan de la physico-chimie, ces électrodes peuvent être utilisées pour la détermination du coefficient d'activité de certains ions. Dans cette optique, BUTLER et HUTSON (39) ont mesuré les coefficients d'activité des ions fluorure et chlorure, au moyen d'électrodes à membrane spécifiques de ces ions, dans des mélanges de solutions aqueuses composées de leurs sels de sodium (NaF et NaCl), au cours d'une étude sur la chimie des fluorures dans les eaux naturelles. Les constantes de sélectivité de ces électrodes peuvent également être déterminées (40). Les électrodes spécifiques interviennent aussi dans l'étude de l'équilibre et de la cinétique de certaines réactions, dans ce cadre, les réactions impliquant les ions fluorure (41) ou calcium (42) ont suscité un grand intérêt.

 - dans le domaine de la biologie et de la médecine, l'impact de la potentiométrie n'est pas moindre. Elle offre la possibilité de déterminer surtout l'activité du calcium ionisé dans les milieux biologiques où le calcium se trouve en partie associé à diverses substances présentes telles que les protéines et en partie sous forme d'ions libres. Alors que le calcium total du sérum du sang était couramment dosé, il était au contraire difficile de déterminer la quantité de calcium ionisé (43). La mise au point d'électrodes à membrane spécifiques des ions calcium permet depuis de mesurer facilement l'activité de ces ions libres dans le sérum (44) et d'autres milieux biologiques comme le sang (45), la bile (46) et l'urine (47). L'électrode cristalline spécifique des ions fluorure a également servi largement dans ce domaine (48, 49).

 - sur le plan de l'analyse chimique quantitative, la potentiométrie est souvent utilisée dans le contrôle de l'environnement. Plusieurs auteurs ont maintes fois eu recours à cette méthode dans l'analyse des eaux de diverses origines (50, 51), ainsi que dans celle des sols et des roches (52). Cette technique est également utilisée dans l'analyse de denrées alimentaires (53).
- .../...

Ces dernières années, les recherches sur les électrodes spécifiques sont orientées vers l'automatisation de la méthode (54) (construction d'analyseurs automatiques ...).

I. 2 - Electrochimie des électrodes spécifiques à membrane

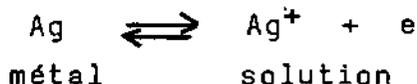
I. 2 - 1 Définition d'une électrode spécifique à membrane

On désigne par électrode spécifique, une électrode permettant de mesurer l'activité d'un ou plusieurs espèces dissoutes en solution, la tension de l'électrode (mesurée par rapport à une électrode de référence externe) étant reliée aux activités des espèces par la loi de Nernst, sur le domaine étendu de concentration. Par exemple, un fil d'argent plongeant dans une solution contenant des ions argent constitue une électrode métallique de première espèce, spécifique de l'activité des ions argent, dont la tension est obtenue pour une température et une pression données, par la relation :

$$E = E^{\circ}_{Ag/Ag^+} + \frac{RT}{F} \text{Lna}_{Ag^+} \quad [1]$$

E°_{Ag/Ag^+} = potentiel standard de l'argent

Pour cette électrode, le processus déterminant le potentiel est un transfert d'électron entre les deux phases :



Cette réaction doit être idéalement réversible. De plus, s'il existe en solution un système redox (Fe^{2+}/Fe^{3+} par exemple) la tension établie est une tension mixte. Ceci limite l'emploi de ces électrodes auxquelles on réserve le nom d'électrodes indicatrices. Par contre, dans une électrode spécifique à membrane, le potentiel d'électrode est régi par un phénomène d'interface, ne

.../...

faisant intervenir que les espèces perméables de la membrane. Dans une telle électrode spécifique des ions i , la membrane constitue la zone de séparation entre la solution de référence interne et la solution étudiée. Cette membrane est conductrice des ions i ou d'autres ions en équilibre avec les ions i et assure donc la sélectivité de l'électrode.

Selon la nature de la membrane intervenant dans la réalisation, les électrodes sont classées principalement en trois catégories :

- électrode à membrane solide (figure 1-a) dont la membrane est formée d'un cristal de sel insoluble (très peu soluble) dans l'eau.
- électrode à membrane solide hétérogène, dans laquelle une dispersion de sel insoluble dans un support chimiquement inerte tient lieu de membrane.
- électrode à membrane d'échangeur d'ions liquide, où le liquide échangeur d'ions est constitué d'un électrolyte insoluble dans l'eau, en solution dans un solvant non miscible avec l'eau.

L'échangeur d'ions est contenu dans une membrane très fine poreuse qui constitue un support rigide et chimiquement inerte (figure 1. b).

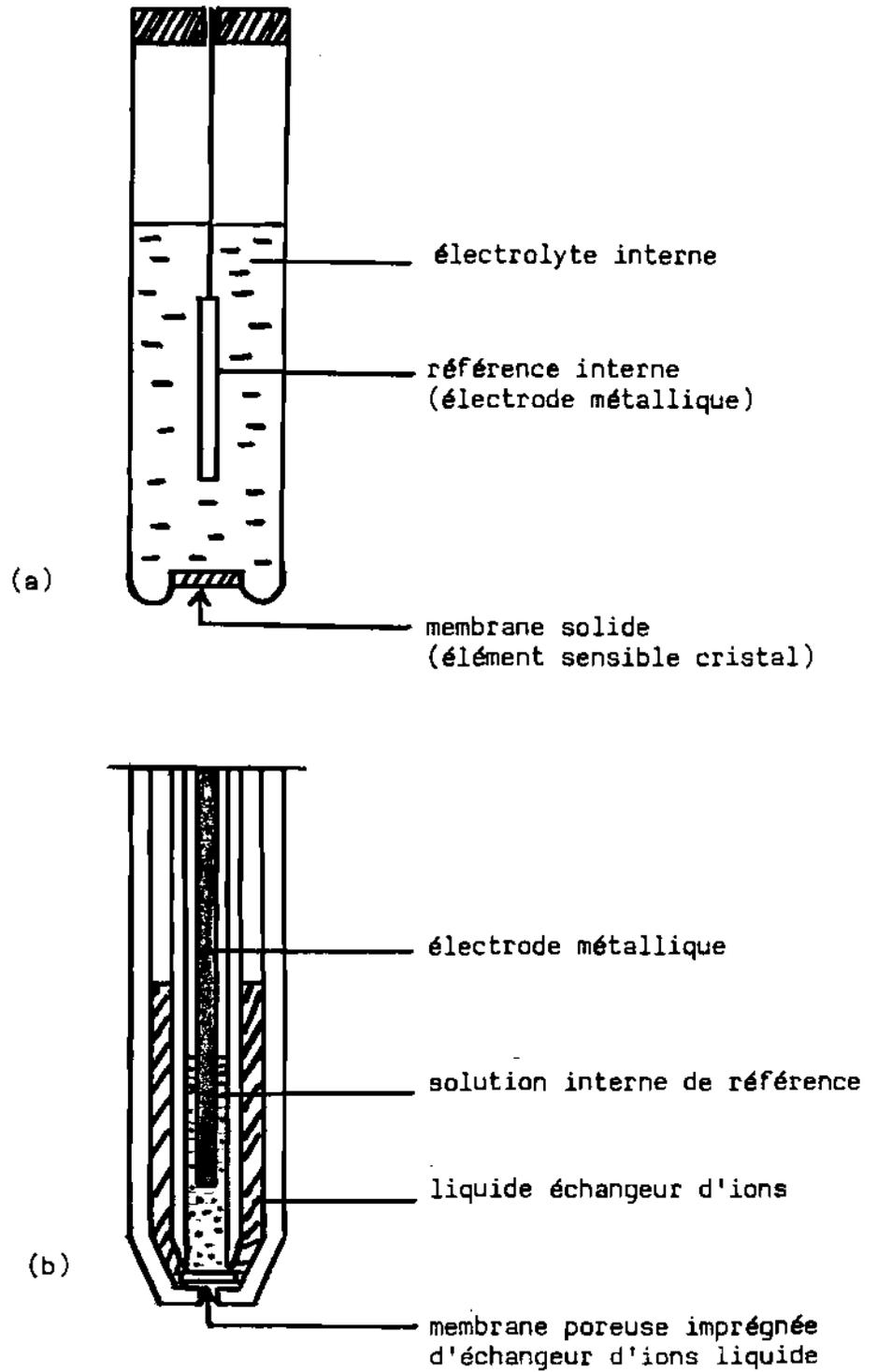
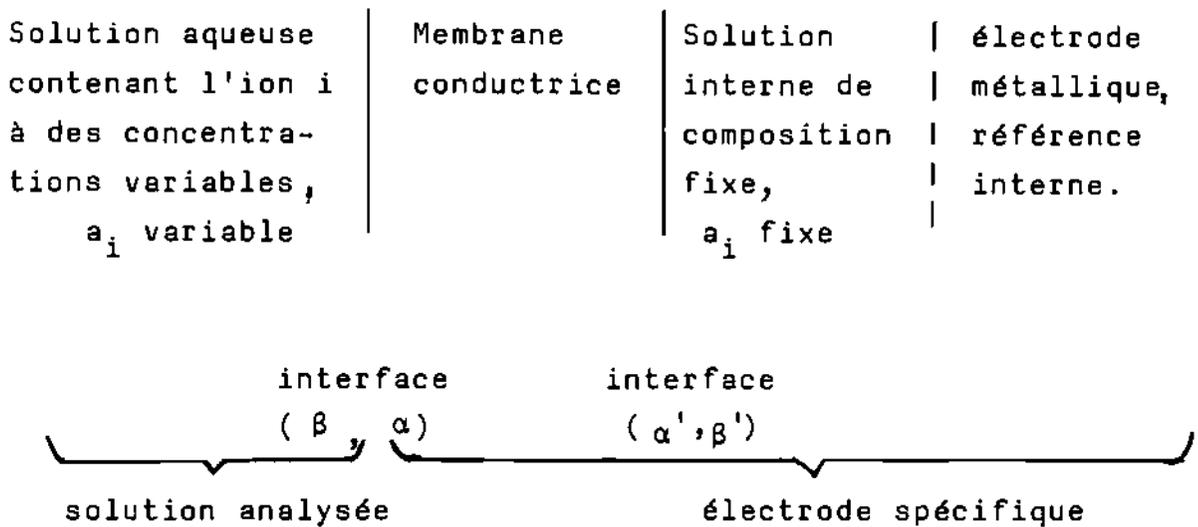


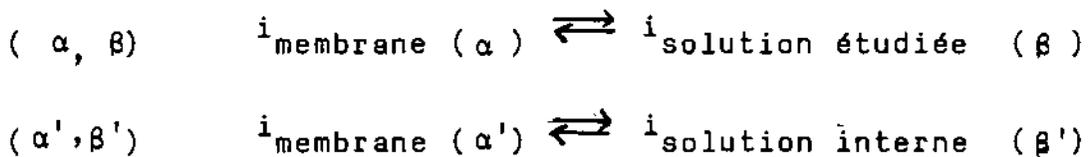
FIGURE 1 : (a) - Schéma d'une électrode à membrane solide (ORION)
(b) - Schéma d'une électrode à membrane liquide (ORION)

I.2 - 2 Principe de fonctionnement et tension développée

Considérons un système formé d'une électrode à membrane spécifique des ions i , immergée dans une solution contenant des ions i , la chaîne électrochimique envisagée est la suivante :



A chaque interface (α, β) et (α', β'), il s'établit un échange entre les ions mobiles (ion i ou autre ion en équilibre avec i) de la surface de la membrane et les ions i en solution :



A l'équilibre thermodynamique du système, l'affinité de passage de ces ions de la membrane (phase n) à la solution (phase s) est nulle.

$$A = \tilde{\mu}_i^n - \tilde{\mu}_i^s = 0 \quad [2]$$

$\tilde{\mu}_i^n$ et $\tilde{\mu}_i^s$ sont respectivement les potentiels électrochimiques de l'ion i dans la membrane et dans la solution.

.../...

Ce qui permet d'écrire l'égalité des potentiels électrochimiques dans les deux phases :

$$\tilde{\mu}_i^n = \tilde{\mu}_i^s \quad [3]$$

En développant les expressions de ces potentiels électrochimiques de l'ion i dans la membrane et dans la solution on peut écrire :

$$\mu_i^n + Z_i F \phi^n = \mu_i^{oS} + RT \ln (a_i^S) + Z_i F \phi^S \quad [4]$$

où

μ_i^n : Potentiel chimique de l'ion i dans la membrane

μ_i^{oS} : Potentiel chimique standard de i dans la solution

a_i^S : activité de l'ion i dans la solution

ϕ^n et ϕ^S sont respectivement les potentiels électriques dans la membrane et dans la solution.

Z_i : charge de l'ion i en valeur algébrique.

Lorsque μ_i^n est indépendant de a_i^S on peut alors poser :

$$E'^o = \frac{1}{Z_i F} (\mu_i^{oS} - \mu_i^n)$$

$$E' = \phi^n - \phi^S$$

et déduire de l'égalité [4], une formule indentique à la loi de Nernst [1] reliant i_a d d p entre les deux phases à a_i^S :

$$E' = E'^o + \frac{RT}{Z_i F} \ln (a_i^S) \quad [5]$$

.../...

Par ailleurs, l'équilibre thermodynamique du système est atteint lorsqu'il s'établit une tension de chaque côté de la membrane et ceci en raison de la différence des activités des ions i dans leurs phases respectives. Ainsi aux interfaces membrane - solution étudiée (α, β) et membrane - solution interne (α', β') on a respectivement :

$$E'(\alpha, \beta) = E'^0(\alpha, \beta) + \frac{RT}{Z_i F} \ln a_i^s(\beta) \quad [6]$$

$$E'(\alpha', \beta') = E'^0(\alpha', \beta') + \frac{RT}{Z_i F} \ln a_i^s(\beta') \quad [7]$$

L'activité de l'ion i dans la solution interne $a_i^s(\beta')$ étant fixe, la différence des tensions [6] et [7] mesurée par rapport à une électrode de référence externe est fonction de l'activité des ions i dans la solution analysée.

La tension d'électrode mesurée est donnée par la somme algébrique des différents potentiels développés :

$$E_{\text{mes}} = \underbrace{E_{\text{réf. int.}} + E_m}_{E_{\text{spe}}} + E_{\text{Jn}} - E_{\text{réf. ext.}}$$

où

- $E_{\text{réf. int.}}$ et $E_{\text{réf. ext.}}$ représentent les différences de potentiel entre les solutions de référence (composition fixe) et la phase métallique finale. Ces termes sont constants pour une électrode spécifique et une électrode de référence données.
- E_m est la différence de potentiel totale de la membrane. Elle est obtenue par la somme de la différence de potentiel à l'intérieur de la membrane (potentiel d'HENDERSON) et des différences

.../...

de potentiel aux deux interfaces (α, β) et (α', β') de la membrane (Potentiel de DONNAN), E_m est donc reliée à l'activité de l'ion dans la solution étudiée.

- E_{Jn} représente les potentiels de jonctions liquides dans la cellule. Ce terme est généralement mal connu, il est ignoré dans la mesure où toute électrode spécifique est calibrée avant usage et où la solution soumise à l'analyse est tamponnée en force ionique constante (potentiels de jonction constants).

En définitive, la tension totale mesurée dépend essentiellement de la différence de potentiel totale E_m de la membrane, qui est elle-même fonction de l'activité de l'ion étudiée. Cette tension est donc directement en relation avec l'activité de l'ion étudié et peut se mettre sous la forme d'une relation analogue à [1] :

$$E = E^0 + \frac{RT}{Z_i F} \text{Ln } a_i$$

où E^0 regroupe tous les termes constants déjà examinés .

Cependant, le potentiel d'interface (membrane-solution étudiée) et par suite la tension mesurée, est fortement influencée par l'existence d'espèces dissoutes autres que l'ion recherché en solution. La présence de ces ions de même signe que l'ion primaire constitue un obstacle au bon fonctionnement de l'électrode. Ces ions interférents perturbent le phénomène d'échange d'interface initial impliquant l'ion mesuré.

L'influence des ions interférents est plus ou moins importante selon le pouvoir sélectif de la membrane.

.../...

Outre la sélectivité de l'électrode, la tension mesurée dépend aussi d'un certain nombre de facteurs :

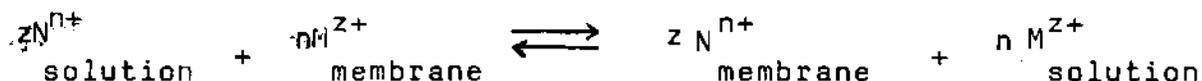
- la réponse potentiel-activité, caractérisée par la limite de détection,
- l'intervalle de pH opérationnel
- le temps de réponse,
- la température.

1.2 - 3 Caractéristiques d'une électrode spécifique

1.2 - 3. 1 Sélectivité

La sélectivité d'une électrode à membrane se traduit par son aptitude à répondre préférentiellement à l'activité de l'ion primaire, en présence d'ions interférents de même signe. L'électrode sera donc idéalement spécifique de l'ion primaire si son potentiel d'électrode n'est pas affecté par la présence en solution d'un autre ion de même signe.

Généralement, l'existence d'ions autres que celui recherché dans la solution, modifie plus ou moins le potentiel d'électrode. Considérons par exemple, le cas d'une électrode à membrane spécifique des cations M^{Z+} en contact avec une solution contenant outre les ions M^{Z+} , des ions N^{n+} . Un échange entre les ions M^{Z+} de la membrane et les ions N^{n+} de la solution peut avoir lieu suivant la réaction :



Cette réaction modifie les valeurs des activités ioniques de l'ion M^{Z+} .

.../...

La sélectivité de la membrane dépend des affinités standard $A_{M^{z+}}^{\circ}$ et $A_{N^{n+}}^{\circ}$ de passage des ions M^{z+} et N^{n+} de la solution à la membrane ; l'affinité standard de passage A° étant définie de façon analogue à la relation [2] :

$$A^{\circ} = \tilde{\mu}_{\text{solution}}^{\circ} - \tilde{\mu}_{\text{membrane}}^{\circ}$$

où $\tilde{\mu}$ désigne le potentiel électrochimique standard.

La condition d'une bonne sélectivité peut être traduite par l'inégalité :

$$A_{M^{z+}}^{\circ} \gg A_{N^{n+}}^{\circ}$$

Dans ce cas, il passe très peu d'ions N^{n+} de la solution à la membrane et le potentiel chimique $\mu_{M^{z+}}$ des ions M^{z+} dans la membrane n'est pas modifié. Par suite le potentiel de l'électrode à membrane spécifique des ions M^{z+} n'est pas affecté par la présence des ions N^{n+} en solution, la réponse de l'électrode est alors Nernstienne.

Dans d'autres cas, l'équation de NICKOLSKY (55), étendue aux ions autres que les protons, rend compte de la réponse des électrodes à membrane en présence d'ions interférents. Pour l'exemple choisi l'équation s'écrit :

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{zF} \ln \left[a_{M^{z+}} + K_{MN} (a_{N^{n+}})^{z/n} \right] \quad [8]$$

où K_{MN} est appelée la constante de sélectivité de l'électrode et permet d'évaluer les effets de l'ion interférent sur le potentiel d'une électrode spécifique à membrane.

.../...

I.2 - 3. 2 Limite de détection

Elle se définit comme la valeur minimale de l'activité de l'ion primaire, en dessous de laquelle la réponse potentiel-activité n'est plus correcte. Pour cette valeur, la tension de l'électrode ne varie pas de façon significative.

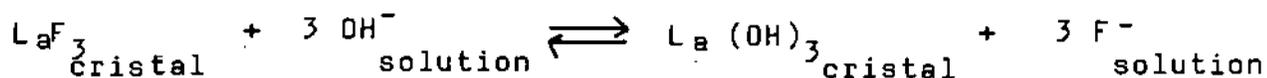
De même, la limite de réponse nernstienne est définie par la valeur minimale de l'activité de l'ion primaire, pour laquelle la tension de l'électrode ne suit plus la loi de Nernst. Les limites de détection des électrodes à membrane les plus courantes sont mentionnées dans le tableau I. Ces limites sont principalement imposées par :

- le comportement (solubilité, adsorption ...) des constituants de la membrane dans la solution étudiée.
- l'interférence due à la présence d'ions étrangers devant prépondérants aux faibles concentrations de l'ion primaire.

I.2 - 3. 3 Influence du pH

La réponse de l'électrode est fortement influencée par le pH de la solution étudiée. En effet, suivant le domaine de pH considéré, les équilibres électrochimiques entre les espèces dissoutes dans la solution sont déplacés.

La réaction la plus courante est la formation d'hydroxydes ou d'espèces non détectables contenant l'ion étudié dans la solution. Par exemple, avec l'électrode à membrane de fluorure, il s'établit l'équilibre suivant en milieu basique (pH > 8) :



.../...

Electrode	Nature de la Membrane active	Limite Supérieure utile (M)	Limite de réponse nernstienne	Limite de détection (M)	Domaine de pH
F ⁻	La F ₃	Solution saturée	2 10 ⁻⁶	10 ⁻⁷	5 - 8
Cl ⁻	Ag Cl ⁻	1	10 ⁻⁴	10 ⁻⁵	1 - 11
	Hg ₂ Cl ₂	-	2 10 ⁻⁶	5 10 ⁻⁷	0 - 6
Br ⁻	AgBr	1	10 ⁻⁵	10 ⁻⁶	2 - 12
	Hg ₂ Br ₂	-	10 ⁻⁶	10 ⁻⁷	1 - 6
SCN ⁻	AgSCN	1	5 10 ⁻⁵	5 10 ⁻⁶	2 - 12
	Hg ₂ (SCN) ₂	-	5 10 ⁻⁶	5 10 ⁻⁷	1 - 6
I ⁻	Ag I	0,2	2 10 ⁻⁶	10 ⁻⁸	3 - 12
S ²⁻	Ag ₂ S	Solution saturée	5 10 ⁻⁶	10 ⁻⁷	13 - 14
Ag ⁺	Ag ₂ S	Solution saturée	2 10 ⁻⁶	10 ⁻⁷	2 - 9
Pb ²⁺	PbS-Ag ₂ S	10 ⁻¹	10 ⁻⁵	10 ⁻⁷	3 - 7
Cd ²⁺	CdS-Ag ₂ S	10 ⁻¹	10 ⁻⁵	10 ⁻⁷	3 - 7
Cu ²⁺	CuS-Ag ₂ S	1	10 ⁻⁷	10 ⁻⁹	3 - 7
Hg ²⁺	AgI	10 ⁻⁴	5 10 ⁻⁷	10 ⁻⁸	4 - 5

Tableau I. Limites de détection de quelques électrodes à membrane solide usuelle.

Les produits de solubilité de l'hydroxyde et du fluorure de lanthane sont du même ordre de grandeur. L'effet de cette influence est l'augmentation de la concentration des ions F^- en solution. Par contre, dans le cas d'une électrode à membrane spécifique des ions plomb (ORION modèle 94-82), en contact avec une solution à pH supérieur à 8, il se produit la réaction suivante :



La quantité d'ions Pb^{2+} libres en solution se trouve ainsi réduite.

Le domaine de pH opérationnel d'une électrode est donc une caractéristique très importante, il doit être le plus étendu possible.

1.2 - 3. 4 Temps de réponse

Le temps de réponse d'une électrode désigne le temps pour lequel le potentiel d'électrode prend une valeur stable, après modification de l'activité des espèces en solution. Il dépend essentiellement de la nature des différents processus (diffusion, échange d'ions) intervenant dans l'équilibre thermodynamique de la chaîne électrochimique considérée. Chaque processus est alors caractérisé par une constante de temps.

Un autre facteur non moins important, influant sur le temps de réponse est la dérive de l'électrode. Elle est définie comme étant la variation subie par la tension d'électrode dans une même solution lorsqu'elle fonctionne en continu. Cette dérive est attribuée à différentes causes :

.../...

- la contamination de la solution étudiée par le pont salin
- la modification de l'état de surface de l'électrode
- le manque d'étanchéité
- les fluctuations de la température.

On procède à de fréquents calibrages pour éliminer la dérive.

I.2 -3.5 Effet de la température

En général, la température n'est pas considérée comme une caractéristique essentielle d'une électrode, il importe cependant de connaître ses effets sur la réponse de l'électrode. Le changement de température entraîne une modification du potentiel d'électrode, due à une variation du produit de solubilité dont l'électrode dépend. Cela se traduit par une variation de la pente ($\frac{RT}{zF}$) de l'électrode.

Pour obtenir des mesures correctes, il est nécessaire que toutes les solutions analysées soient à la même température que les solutions standard.

Au cours de l'analyse potentiométrique, la difficulté essentiellement rencontrée est qu'on ignore à priori la composition de l'échantillon étudié. Or, la présence d'espèces dissoutes autres que l'ion mesuré, comme nous l'avons déjà mentionné, influe sur la réponse de l'électrode. Afin de mieux appréhender ce problème, nous avons utilisé outre la potentiométrie, la méthode de fluorescence X dont l'un des atouts est d'offrir la possibilité d'étudier simultanément plusieurs éléments.

.../...

II - METHODE DE FLUORESCENCE X

II - 1. Généralités

Les méthodes analytiques reposant sur la détection de raies X caractéristiques d'éléments sont connues depuis longtemps. En effet, au début du siècle les travaux de BRAGG (56) MOSELEY (57) et COOLIDGE (58) ont contribué à établir les bases essentielles de l'analyse par fluorescence X (XRFA). Depuis, cette méthode s'est largement développée, à en juger par le perfectionnement sans cesse croissant des appareils utilisés. Les concepts théoriques et l'utilisation pratique de cette technique sont exposés dans l'ouvrage très expressif de BERTIN (59).

Traditionnellement, un tube de rayons X servait de source d'excitation pour l'élément étudié et les rayons X émis étaient détectés et analysés par un spectromètre à cristal (de BRAGG) suivant leur longueur d'onde.

La méthode de la fluorescence X dans l'analyse chimique a pris un essor fulgurant depuis le développement des semi-conducteurs. En effet, les améliorations spectaculaires récentes de la résolution des détecteurs au silicium dopé au lithium Si (Li) et au germanium pur et de leurs circuits électroniques associés ont donné l'idée aux physiciens nucléaires de les utiliser comme détecteurs de rayons X de fluorescence. Ces rayons X sont caractéristiques de l'élément (numéro atomique Z) qui les émet et leur détection permet ainsi de faire une analyse fine des constituants de l'échantillon qu'on veut étudier. Il suffit en général d'une résolution de 200 eV pour séparer les raies de deux éléments consécutifs du tableau périodique. La méthode offre ainsi la possibilité d'identifier simultanément plusieurs éléments. De plus, elle est rapide puisqu'un spectre complet

.../...

s'obtient en moyenne entre 5 et 10 minutes lorsque la source excitatrice est un générateur de rayons X. Néanmoins, elle n'est facilement applicable que pour des éléments dont le numéro atomique est égal ou supérieur à environ 14. La fluorescence X a un bel avenir, en effet elle est de plus en plus sollicitée pour des études qualitatives et quantitatives dans des domaines où cette technique trouve des applications intéressantes, principalement dans l'environnement, la médecine, en chimie analytique etc... Par exemple :

- La fluorescence X intervient largement dans l'analyse d'éléments polluants dans l'environnement en général (atmosphère, eaux ...). Dans ce cadre, les travaux de quelques auteurs ont fait l'objet d'un ouvrage écrit par DZUBAY (60).
- Sur le plan de la biologie, cette technique peut être utilisée pour déterminer la composition des milieux biologiques tels que les tissus, le sang ou le sérum humain etc... Elle est également employée pour suivre le taux d'un élément particulier dans les recherches médicales, comme le zinc dans les études sur la stérilité masculine
- En chimie analytique, l'extraction d'un élément à l'état de trace (l'uranium dans un minerai par exemple) peut avoir recours à la technique XRFA pour suivre les différentes étapes (61).
- Dans le domaine de la chimie minérale, la méthode de fluorescence X permet de déterminer ou de contrôler la stœchiométrie d'un composé binaire (par exemple As Se) ou ternaire (par exemple $Tl_4 Sn Se_4$) (62).
- La technique XRFA est aussi appliquée dans le domaine pharmaceutique, à la détermination de la composition de certaines plantes pour mieux expliquer leurs vertus. Des études sont menées dans ce sens sur la pharmacopée ivoirienne (63).

.../...

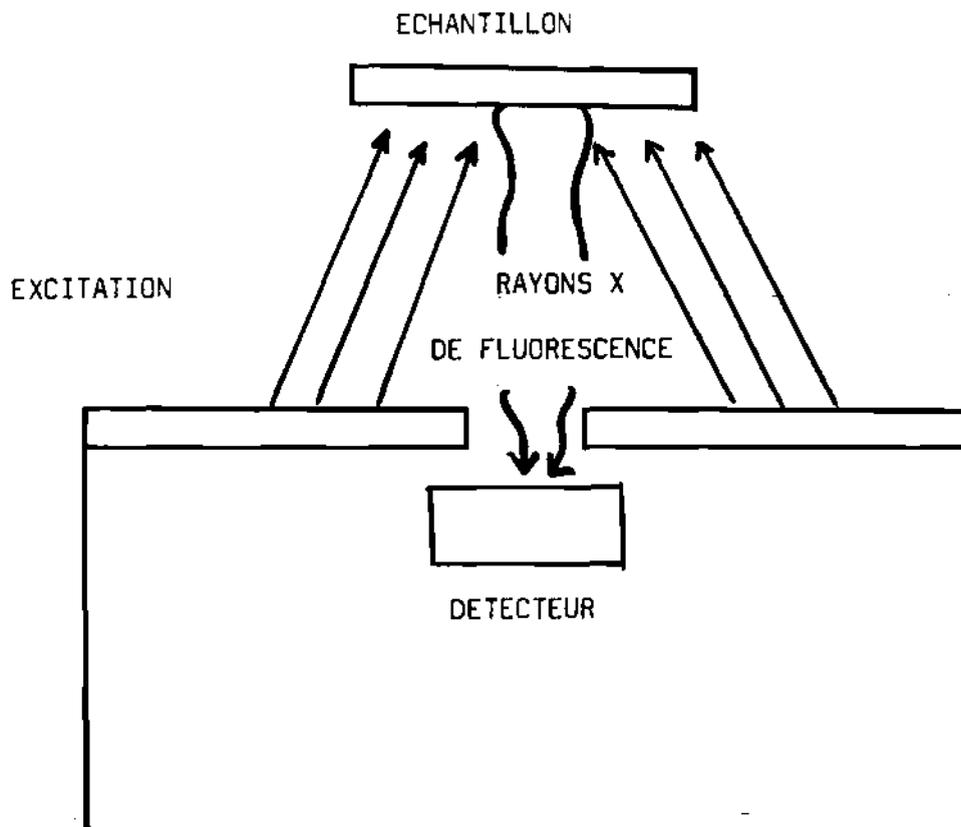


FIGURE 2 : Schéma de principe des mesures par fluorescence X

II - 2 Principe de l'analyse par fluorescence X

Le principe des mesures est illustré sur la figure 2. L'excitation peut se faire de différentes manières, notamment avec des protons ou des rayons X. L'ensemble de nos travaux est réalisé à l'aide de sources de rayons X excitatrices.

L'émission de rayons X de fluorescence étant un phénomène atomique, cette technique ne permet de différencier les éléments que par leur numéro atomique Z. Elle ne permet donc pas de faire la distinction entre les différents isotopes d'un même élément.

Le principe est le suivant :

si un électron est arraché de la couche K par un faisceau de rayons X émis par la source excitatrice, la lacune ainsi créée est immédiatement comblée par un électron d'une couche extérieure. Ce transfert d'électron est accompagné de l'émission d'un rayon X d'énergie égale à celle de la transition.

Exemple : si le trou K est occupé par un électron de la couche L, il y a émission de la raie K_{α} . S'il l'est par un électron de la couche M, il y a émission de la raie K_{β} etc... De même, lors du remplissage d'un trou de la couche L, il y a émission des rayons L_{α} , L_{β} etc....

En fait, à cause de la structure fine, le phénomène est plus complexe, mais nous n'avons pas à en tenir compte car la résolution des détecteurs de Si (Li) et de Ge pur ne permettent pas de séparer, par exemple, les raies K_{α_1} et K_{α_2} . Pour le fer, par exemple, les énergies sont les suivantes :

K_{α_1} : 6,403 KeV, K_{α_2} : 6,390 KeV, K_{β} : 7,057 KeV

.../...

La différence d'énergie entre les raies $K\alpha_1$ et $K\alpha_2$ est égale à 0,013 KeV soit 13 eV, la résolution des détecteurs de Si (Li) et de Ge pur est de l'ordre de 180 eV, elle ne permet donc pas de déceler cette différence.

Lors de l'analyse d'un échantillon, outre l'émission de rayons X caractéristiques des éléments à mesurer, il peut se produire des effets secondaires donnant naissance à des pics ou distributions, présents sur le spectre d'analyse. Sur la figure 3 est représenté un spectre de rayons X théorique d'énergie donnée, plusieurs possibilités sont à prendre en considération :

- Les rayons X excitateurs traversent l'échantillon sans interaction et sont détectés directement. On les retrouve sur le spectre sous forme d'un pic ayant une énergie identique à celle du rayon incident : "raie Rayleigh".
- Les rayons X émis par la source sont diffusés dans l'échantillon analysé, leur énergie est de ce fait diminuée. Suivant l'angle de diffusion, cet effet se manifeste par une distribution continue ou un pic Compton sur le spectre.
- Les rayons X diffusés et captés par le détecteur peuvent aussi subir une diffusion au niveau du détecteur, se manifestant sur le spectre par une distribution Compton à basse énergie.
- Dans le cas le plus favorable, les rayons X incidents engendrent des rayons X de fluorescence dans l'échantillon, se traduisant par la présence des raies caractéristiques des éléments à mesurer sur le spectre.

.../...

INTENSITE

- 26 -

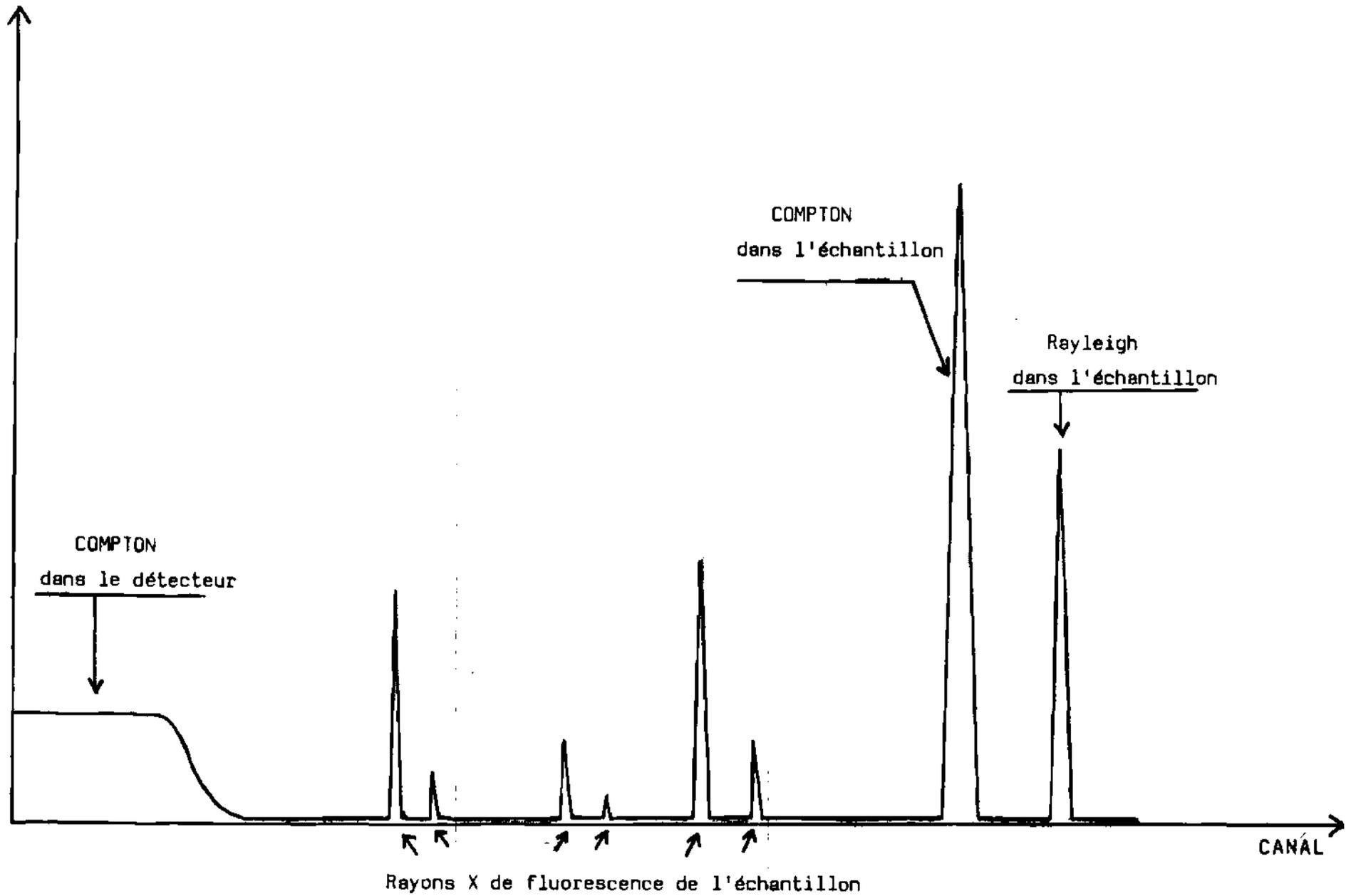


FIGURE 3 : Réponse du spectromètre à l'excitation d'un échantillon par une radiation monoénergétique.

Les différentes distributions peuvent être réduites par le choix des conditions d'expérience à savoir :

- une épaisseur adéquate de l'échantillon
- un angle solide convenablement déterminé par la distance entre l'échantillon et le détecteur
- l'utilisation d'un collimateur évitant la perturbation du phénomène.

CHAPITRE II

PARTIE EXPERIMENTALE

I - ANALYSE PAR ELECTRODES SPECIFIQUES A MEMBRANES

I - 1. Dispositif expérimental

La figure 4 représente le montage expérimental . Il est composé principalement d'un potentiomètre et d'électrodes.

I - 1.1. Potentiomètre

Le potentiomètre utilisé est un analyseur ORION type 701 A digital pH/mV à affichage numérique (64). Il offre deux possibilités d'utilisation :

- comme potentiomètre donnant une lecture à 0,1 mV près.
- comme pH mètre avec une précision de 0,01 ou 0,001 unité de pH suivant l'échelle choisie.

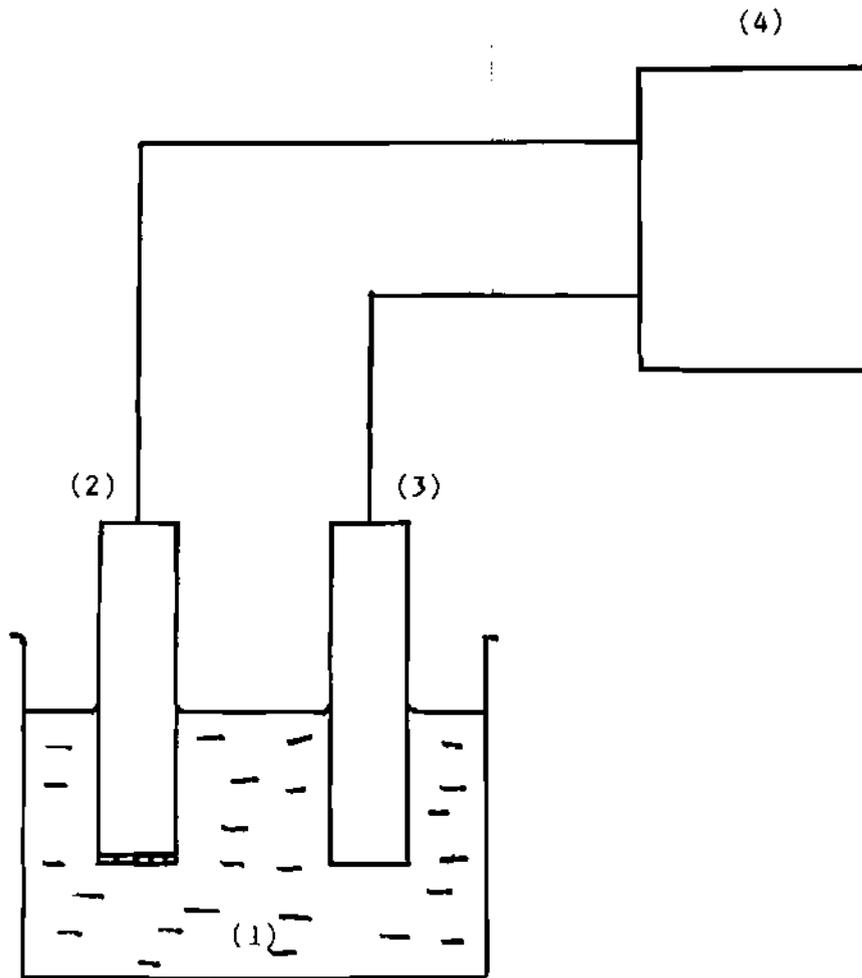
Il est également muni d'un système d'indication de signe automatique, éliminant ainsi les erreurs d'interpolation et de lecture, et d'un compensateur de température. Le potentiomètre peut être rattaché à un enregistreur ou à une imprimante. Au cours de cette étude, l'analyseur ORION a été utilisé uniquement comme potentiomètre.

I - 1.2 Electrodes

Les électrodes utilisées sont des électrodes à membranes de marque ORION. Pour chaque électrode, le tableau II indique la nature de la membrane et le type d'électrode de référence externe associé.

Les électrodes de référence intervenant dans ce travail sont de deux types différenciés par leur jonction :

.../...



- (1) Solution étudiée
- (2) électrode à membrane spécifique de l'ion étudié
- (3) Electrode de référence
- (4) Analyseur ORION pH/mv

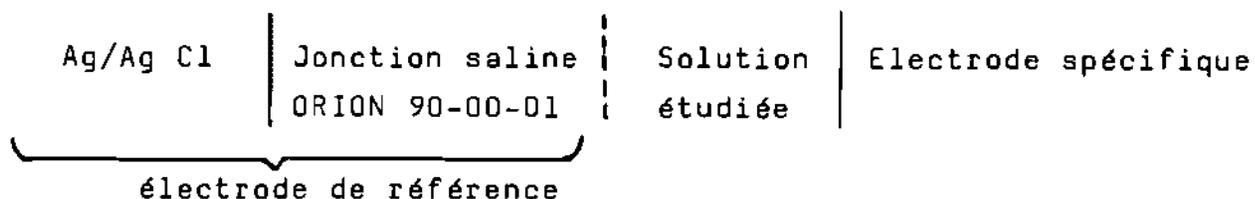
FIGURE 4 : Montage expérimental : ensemble potentiomètre et électrodes.

ELECTRODE SPECIFIQUE A MEMBRANE			ELECTRODE DE REFERENCE ASSOCIEE	
Élément déterminé	Type	nature membrane active	type	Pont salin
F^-	94-09	La F ₃ solide	90-01	90-00-01
Cl^-	93-17	Liquide échangeur d'ions Cl^-	90-02	90-00-02 K Cl 0,1 M
Ag^+ / S^{2-}	94-16	Ag ₂ S solide	90-02	90-00-02 90-00-03
Cu^{2+}	94-29	Cu S - Ag ₂ S solide	90-01	90-00-01
Pb^{2+}	94-82	PbS - Ag ₂ S solide	90-02	90-00-02 90-00-03

TABEAU II : Quelques électrodes à membrane de marque ORION et électrodes de référence associées.

- électrode de référence à une jonction liquide, de marque ORION modèle 90-01 (65).

L'élément sensible est constitué d'une membrane Ag/AgCl. La jonction entre cet élément sensible et la solution étudiée est assurée par une solution contenant des ions Na⁺, K⁺, NO₃⁻ et Cl⁻ équimolaire et saturée en ions Ag⁺ (solution ORION 90-00-01). La chaîne électrochimique dans ce cas est schématisée par :



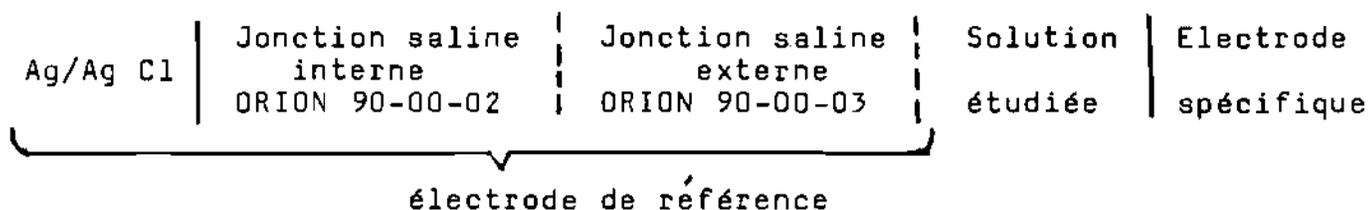
Il est indispensable d'avoir un ion commun entre deux phases consécutives.

Cette électrode intervient dans la détermination d'éléments qui ne sont pas contenus dans le liquide de jonction.

Pour ceux là, l'électrode de référence à double jonction liquide est utilisée.

- électrode de référence à double jonction, ORION modèle 90 - 02 (66)

La chaîne électrochimique se présente suivant le schéma :



Suivant l'électrode de travail utilisée, le liquide de jonction externe peut être autre que la solution ORION 90-00-03.

.../...

I - 2 Conditions expérimentales

I - 2.1 Préparation des solutions

Au cours de cette étude, on a utilisé les produits suivants :

- Fluorure de sodium NaF
- Chlorure de sodium NaCl
- Bromure de sodium NaBr
- Hydroxyde de sodium NaOH
- Chlorure de potassium KCl
- Nitrate d'argent Ag NO₃
- Nitrate de lanthane La (NO₃)₃ . 6H₂O
- Acide nitrique HNO₃ 65 %
- Acide acétique glacial CH₃ COOH 96 %
- Acide 1,2 - cyclo hexylène diamino tétra acétique (CDTA)

Ces produits sont de marque MERCK et de pureté garantie pour analyse.

I - 2.1.1 Solutions standard

Toutes les solutions ont été préparées avec de l'eau déionisée. La préparation se fait en trois étapes :

1°) On prépare une solution de concentration donnée par une double pesée.

2°) Le titre de la solution obtenue est contrôlé par un dosage potentiométrique, par exemple :

.../...

- La solution de fluorure de sodium préparée est dosée par une solution de nitrate de lanthane 0,1 M avec l'électrode sélective des ions fluorure (67).
- La solution de chlorure de sodium préparée est utilisée comme solution titrante dans le titrage d'une solution de AgNO_3 0,1 M avec l'électrode d'argent (68)

3°) Les autres solutions standard sont obtenues par dilution.

I - 2.1.2 Solution tampon

Le tampon utilisé est appelé TISAB II (Total Ionique Strength Adjustor Buffer). Il intervient dans l'utilisation de l'électrode à membrane spécifique des ions fluorure.

Il est obtenu selon la méthode de préparation proposée par DRION Research (67) :

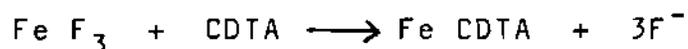
- 500 ml d'eau déionisée dans un bécher de 1000 ml.
 - + 57 ml CH_3COOH
 - + 58 g de Na Cl
 - + 4 g de CDTA
- Agitation du mélange jusqu'à dissolution, puis refroidissement dans un bain d'eau.
- Addition de NaOH 5 M jusqu'à ce que $5,0 < \text{pH} < 5,5$
- Dilution à 1000 ml après refroidissement à température ambiante.

Cette solution tampon est utilisée dans la proportion 1:1 en volume avec la solution étudiée.

.../...

Le TISAB assure trois fonctions essentielles :

- Le tampon acide acétique-soude fixe le pH de la solution à la valeur optimale (environ 5,3) pour le dosage.
- La force ionique du TISAB étant élevée (voisine de 2) celle du mélange TISAB-solution est amenée à un niveau tel que le coefficient d'activité des ions présents garde une valeur constante quelle que soit l'origine de la solution étudiée.
- Il décomplexe les ions fluorure, car les principaux ions interférents intervenant dans le dosage sont ceux pouvant former des complexes ou des précipités avec les ions fluorure : Al^{3+} , Fe^{3+} , Ca^{2+} , Le CDTA complexe fortement les ions métalliques types Fe^{3+} , Al^{3+} initialement associés aux ions F^- , par exemple :



et libère ainsi cette fraction d'ions F^- devenant alors disponible pour le dosage.

I - 2.2 Méthodes de mesure

Toutes nos mesures ont été faites à $25^\circ\text{C} \pm 0,1^\circ\text{C}$ sur des prises d'essais de 50 ml.

Au cours de cette étude, nous avons utilisé les méthodes de mesure suivantes : la méthode directe, la méthode de l'addition simple, la méthode "spike" ou petits accroissements et la technique de "solution séparée".

.../...

I - 2.2.1 Méthode directe

Elle consiste à mesurer les tensions de l'électrode spécifique de l'ion étudié, dans une série de solutions d'activité connue et variable, afin de tracer une courbe d'étalonnage $E = f(a)$. L'activité de l'ion dans une solution inconnue est alors obtenue par interpolation.

En réalité, on trace la courbe d'étalonnage $E = f(c)$ permettant d'obtenir directement la concentration. Mais cette détermination n'est justifiée que dans la mesure où la force ionique des solutions est du même ordre de grandeur ou maintenue constante par l'addition d'un tampon. Sur les figures 5 et 6 sont représentées les courbes d'étalonnage respectivement de l'électrode de fluorure et celle de chlorure.

I - 2.2.2 Méthode de l'addition simple

Elle consiste à ajouter à un volume donné de la solution étudiée, une quantité connue de l'ion à doser. La variation de potentiel résultant de cette addition est reliée à la concentration initiale de l'ion par les relations suivantes :

- avant l'addition le potentiel est :

$$E_1 = E_1^0 + 2,3 \frac{RT}{zF} \log \gamma_1 C_t$$

- après l'addition le potentiel d'électrode s'écrit :

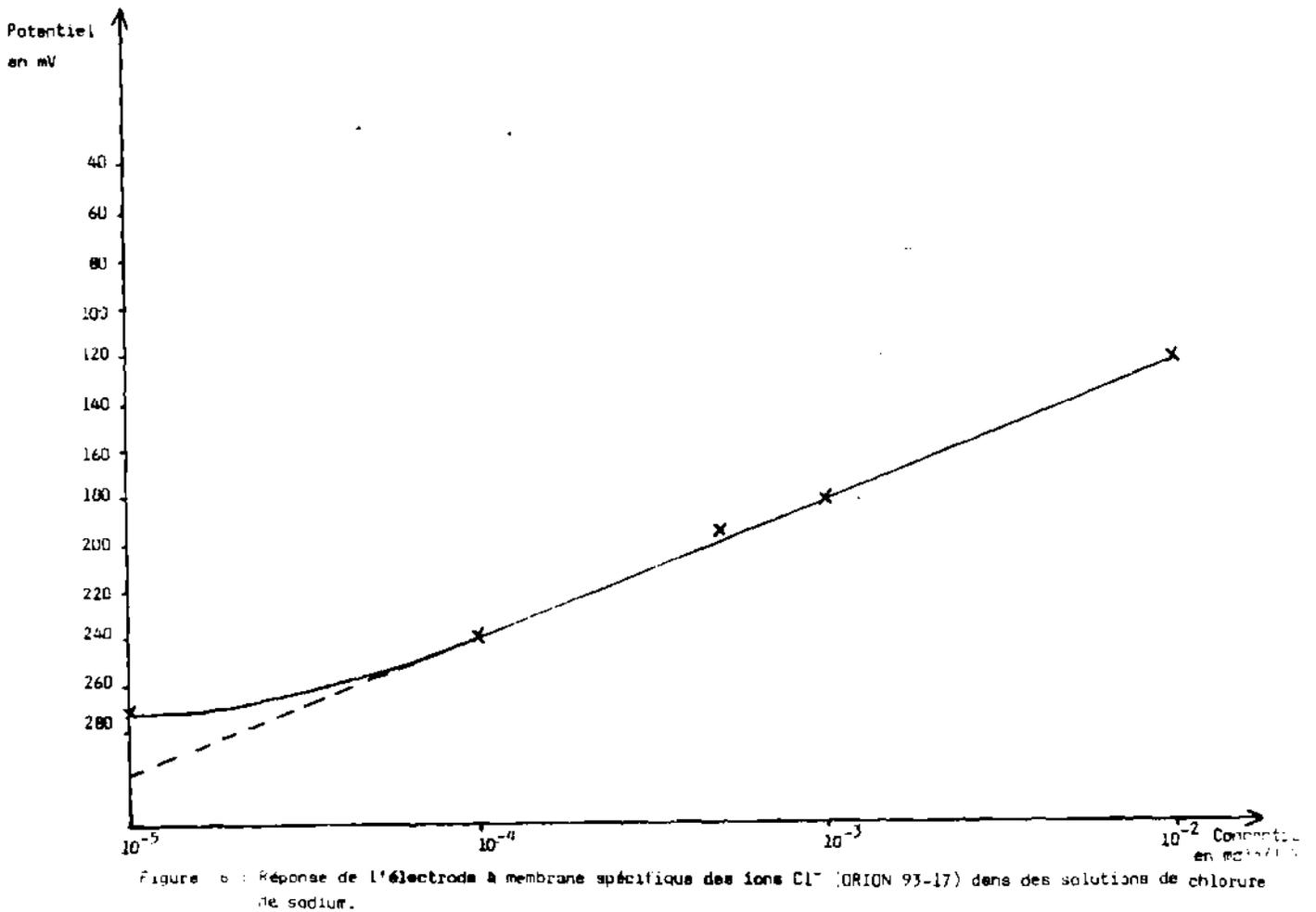
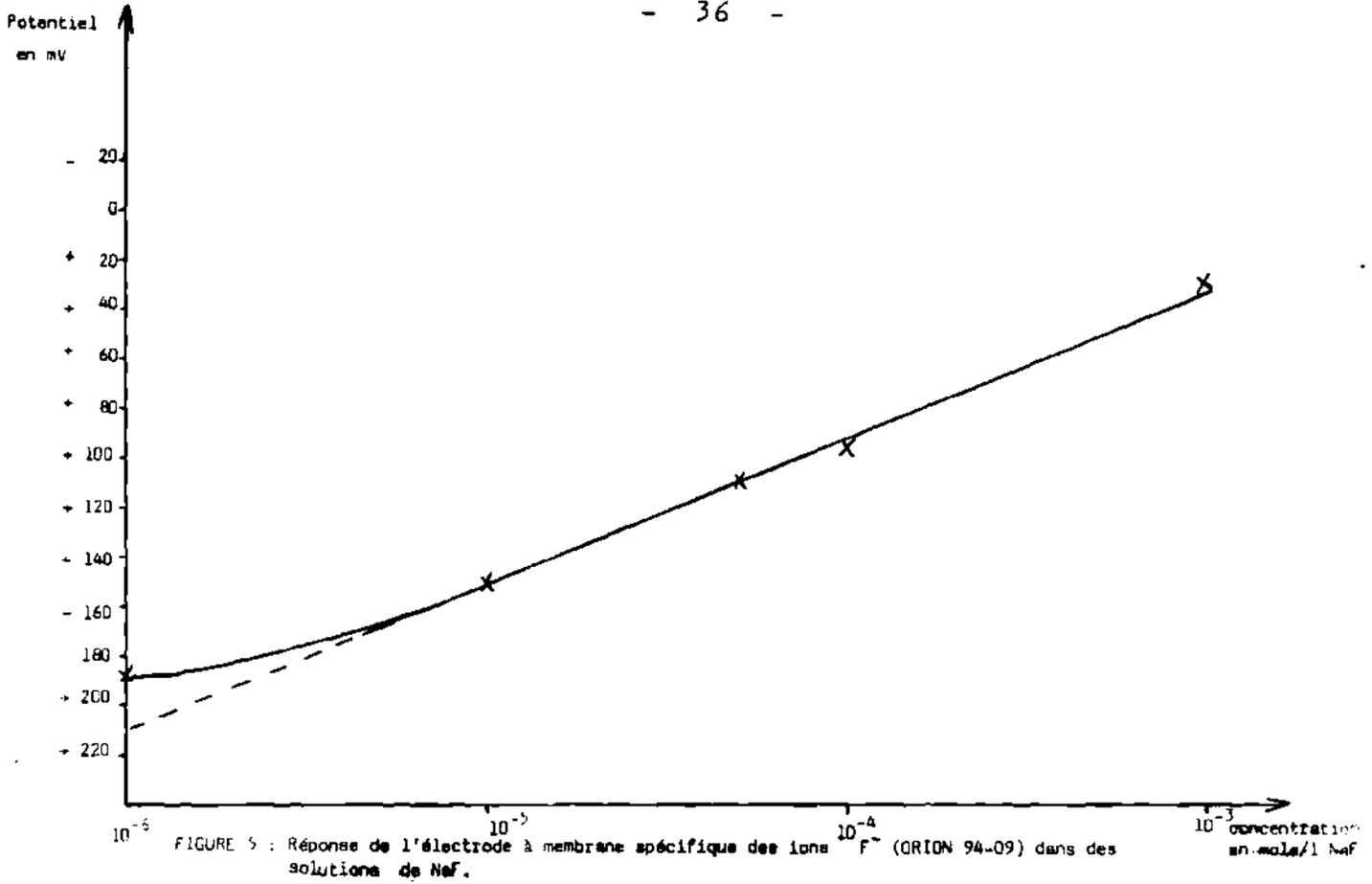
$$E_2 = E_2^0 + 2,3 \frac{RT}{zF} \log \gamma_2 \left(\frac{V_e C_t + V_s C_s}{V_e + V_s} \right)$$

où

V_e = Volume de la solution étudiée

C_t = Concentration de la solution étudiée exprimée en molarité

.../...



V_s = Volume de l'ajout

C_s = Concentration de la solution ajoutée exprimée en mole/l

γ_1 et γ_2 sont les coefficients d'activité de l'ion avant et après l'ajout.

E_1^0 et E_2^0 désignent les potentiels électriques de la solution avant et après l'addition.

L'ajout est choisi de telle sorte que E^0 et γ varient très peu et soient supposés constants. La variation du potentiel se met alors sous la forme :

$$\Delta E = E_2 - E_1 = b \log \frac{V_e C_t + V_s C_s}{C_t (V_e + V_s)}$$

où $b = 2,3 \frac{RT}{zF}$

on en déduit la concentration C_t

$$C_t = \frac{C_s V_s}{(V_e + V_s) 10^{\Delta E/b} - V_e}$$

on pose

$$Q = \frac{V_s}{(V_e + V_s) 10^{\Delta E/b} - V_e}$$

d'où

$$C_t = Q \cdot C_s$$

ORION Research (67) propose des tables pour différentes valeurs de Q en fonction de ΔE à 25° C et pour une variation de 10 % de la prise d'essai.

.../...

Cette méthode permet aussi de contrôler les résultats de mesure obtenus par la méthode directe.

I - 2.2.3 Méthode de "SPIKE" ou Méthode de petits accroissements

Cette technique est semblable à celle de l'addition simple ou méthode incrémentale. Elle permet de déterminer la molalité et le coefficient d'activité des ions en utilisant des électrodes spécifiques appropriées.

La technique consiste à ajouter une (ou plusieurs) petite quantité de l'ion étudié dans la solution inconnue et la variation de potentiel provoquée par l'ajout permet d'atteindre la molalité de l'ion ; l'addition étant choisie de telle sorte que la force ionique de la solution reste pratiquement constante.

Dans ce qui suit, on s'est inspiré des travaux de GARRELS (89) sur la détermination de l'activité et du coefficient d'activité d'ions tels que l'ion sodium dans l'eau de mer.

Le potentiel de l'électrode se met sous la forme suivante :

- avant l'ajout :

$$E_1 = E^0 + b \log \gamma_i m_i$$

γ_i = Coefficient d'activité de l'ion i

m_i = Molalité de l'ion i

- après l'addition d'une petite quantité Δm_i

$$E_2 = E^0 + b \log \gamma_i (m_i + \Delta m_i)$$

.../...

La variation de potentiel provoquée s'écrit :

$$\Delta E = E_2 - E_1 = b \log \frac{m_i + \Delta m_i}{m_i}$$

La molalité est directement obtenue par l'expression :

$$m_i = \frac{\Delta m_i}{10^{\frac{\Delta E}{b}} - 1}$$

Le seul facteur qui doit être connu d'avance pour obtenir la molalité est la pente b.

En outre, le potentiel initial E_1 de la solution étudiée permet de déterminer l'activité de l'ion connaissant la pente b et le potentiel électrique E^0 par la relation.

$$a_i = \gamma_i m_i = 10^{(E_1 - E^0)/b}$$

Le coefficient d'activité total γ_{iT} de l'ion en solution s'écrit alors :

$$\gamma_{iT} = \frac{a_i}{m_i} = \frac{10^{(E_1 - E^0)/b}}{\Delta m_i} \cdot (10^{\frac{\Delta E}{b}} - 1)$$

I - 2.2.4 Méthode de "solution séparée"

C'est une technique utilisée pour évaluer la constante de sélectivité K_{MN} d'une électrode à membrane spécifique de l'ion M^{z+} en présence de l'ion interférent N^{n+} .

Elle consiste à suivre la réponse de l'électrode de travail dans des solutions standard contenant l'ion primaire M^{z+} à différentes activités d'une part, la même opération est répétée pour l'ion interférent N^{n+} d'autre part. On construit un abaque $E = f(a_i)$ dans chaque cas. La figure 7 représente de façon schématique cette méthode.

.../...

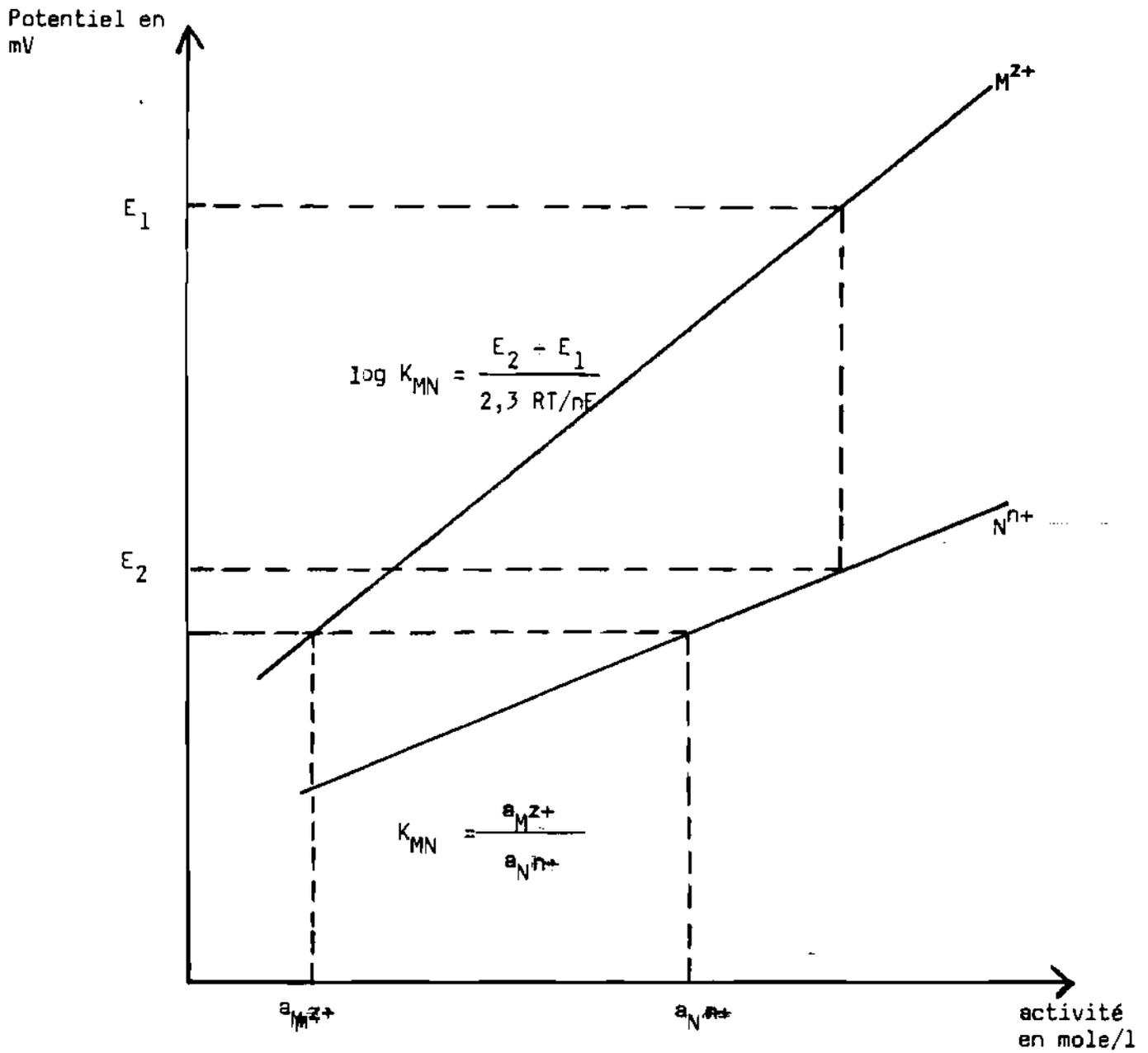


FIGURE 7 : Schématisation de la méthode d'obtention de K_{MN} par la méthode de solution séparée ($z = n$).

La constante de sélectivité K_{MN} est déterminée à partir de ces courbes en considérant :

- La réponse E_1 de l'ion primaire

$$E_1 = E^{\circ} + \frac{2,303 RT}{zF} \log a_{M^{z+}}$$

- et la réponse E de l'électrode à l'ion primaire en présence de l'interférent.

$$E = E^{\circ} + \frac{2,303 RT}{zF} \log [a_{M^{z+}} + K_{MN} (a_{N^{n+}})^{z/n}]$$

La réponse E_2 de l'électrode à l'ion interférent tout seul ($a_{M^{z+}} = 0$) est égale à :

$$E_2 = E^{\circ} + \frac{2,303 RT}{zF} \log K_{MN} (a_{N^{n+}})^{z/n}$$

Dans le cas où $z = n$ on a :

$$E_2 - E_1 = \frac{2,303 RT}{zF} [\log K_{MN} + \log a_{N^{n+}} - \log a_{M^{z+}}]$$

Considérons les deux cas suivants :

- Quand l'ion primaire et l'ion interférent ont la même activité

$a_{M^{z+}} = a_{N^{n+}}$, la relation suivante permet d'évaluer K_{MN}

$$\log K_{MN} = \frac{(E_2 - E_1)}{2,303 RT} zF$$

- lorsque $E_1 = E_2$, on peut calculer K_{MN} par la relation :

$$\log K_{MN} \cdot a_{N^{n+}} = \log a_{M^{z+}}$$

$$\text{d'où } K_{MN} = \frac{a_{M^{z+}}}{a_{N^{n+}}}$$

.../...

Dans le cadre de cette étude, la méthode de "solution séparée" a été utilisée pour déterminer la constante de sélectivité $K_{Cl, Br}$ de l'électrode à membrane spécifique des ions chlorure (ORION 93-17) en présence d'ions bromure.

I - 3 Calcul d'erreur

L'erreur relative sur la détermination des concentrations est due essentiellement à l'incertitude sur la lecture de la tension d'électrode, liée à la précision du potentiomètre.

La réponse de l'électrode dans la détermination d'une activité d'un ion monovalent est donnée par la relation suivante :

$$E = E^0 + \frac{RT}{F} \ln a_i$$

en différenciant cette expression on a :

$$dE = 0 + \frac{RT}{F} \frac{da_i}{a_i}$$

$$\frac{da_i}{a_i} = \frac{F}{RT} dE$$

$a_i = \gamma_i C_i$ et γ_i supposé constant, on obtient :

$$\frac{da_i}{a_i} = \frac{d \gamma_i C_i}{\gamma_i C_i} = \frac{dC_i}{C_i} = \frac{F}{RT} dE$$

$$\frac{dC_i}{C_i} = 0,4 dE$$

.../...

le potentiomètre donne une lecture à $\pm 0,1$ mV, on peut écrire :

$$\frac{dC_i}{C_i} \approx 0,4 \times 0,1$$

$$\frac{dC_i}{C_i} \approx 0,04$$

l'erreur relative sur la détermination de la concentration est de 4 %

II - ANALYSE PAR FLUORESCENCE X

Cette méthode d'analyse nécessite un dispositif expérimental approprié, permettant d'observer directement les rayons X émis pendant l'irradiation. Un tel dispositif a été monté au laboratoire de Physique Nucléaire Appliquée de l'IREN* où nous avons effectué l'ensemble de nos travaux.

II - 1 Appareillage

Le dispositif expérimental comprend : un système "porte-source, collimateur et porte échantillon", un détecteur et les électroniques associées (figure 8).

II - 1.1 Système "porte-source, collimateur et porte-échantillon"

Ce système représenté par la figure 9 a été construit au laboratoire.

La distance entre la source et l'échantillon est fixée à l'aide d'un porte-échantillon mobile. Les rayons X caractéristiques émis par l'échantillon sont délimités par un collimateur de 6 mm de diamètre et dirigés vers le détecteur.

* Institut de Recherches sur les Energies Nouvelles

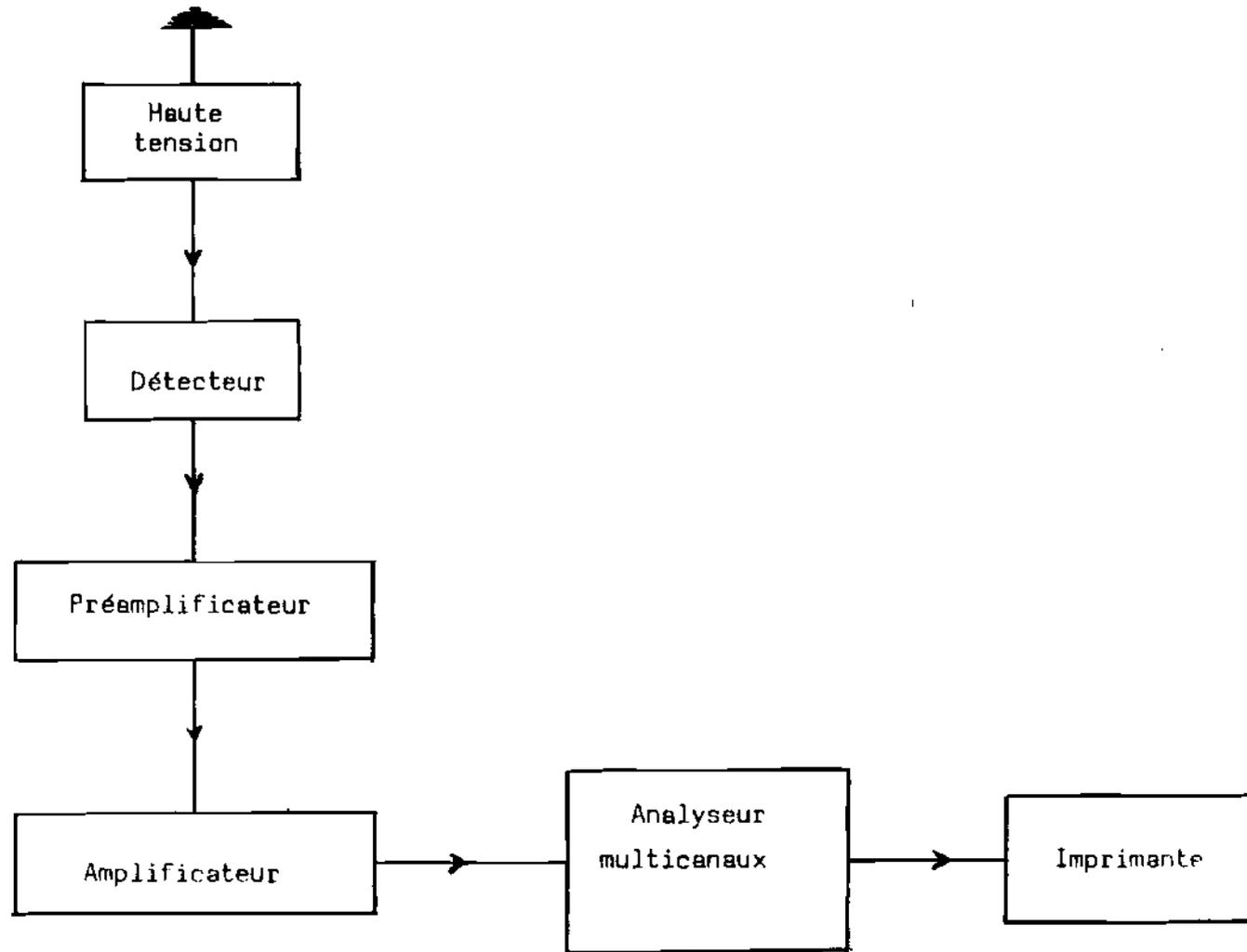
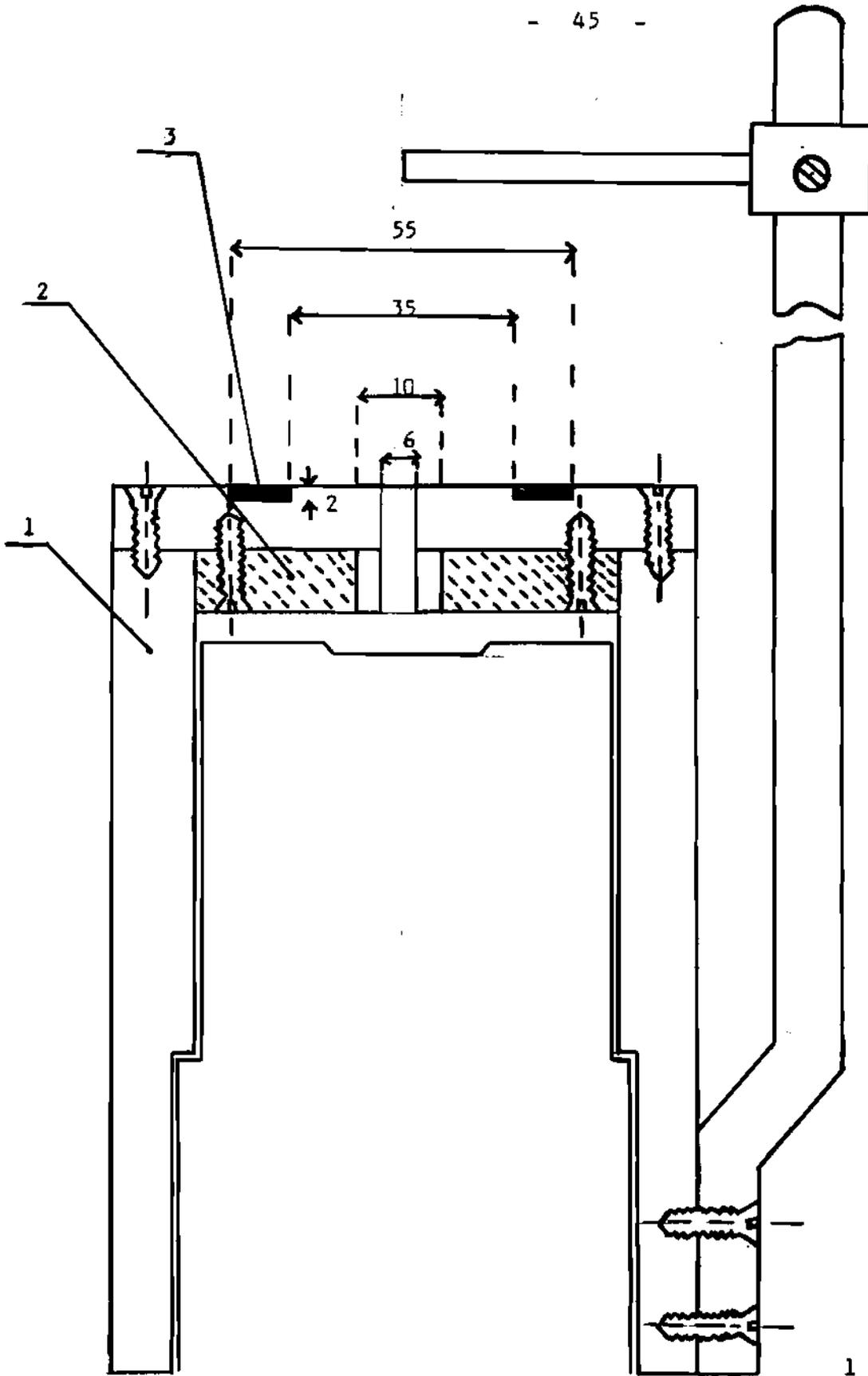


FIGURE 8 : Dispositif expérimental du spectromètre de fluorescence X



1 - Aluminium

2 - Plomb

3 - Source excitatrice
déposée dans un anneau.

FIGURE 9 : Système "porte-source, collimateur, porte échantillon"

II - 1.2 Détecteur

Disposé perpendiculairement à la direction des rayons X émis par l'échantillon, le détecteur est un germanium (Ge) pur ayant les caractéristiques suivantes :

Marque : Ortec
Diamètre : 1 cm
Profondeur : 7 mm
Tension de polarisation : + 1 500 V
Epaisseur de la fenêtre de Beryllium : 127 μ m

Il est monté dans un cryostat refroidi à la température de l'azote liquide. Le détecteur est situé à 3 cm de la source et isolé de celle-ci par un disque de plomb de 1 cm d'épaisseur.

Un préamplificateur dont l'étage d'entrée (transistor à effet de champ à très faible bruit) est également refroidi dans le cryostat. Le courant dû à l'ionisation de la partie sensible du détecteur est intégré et amplifié par le préamplificateur.

II - 1.3 Les électroniques associées (70)

L'amplification et la mise en forme des signaux issus du préamplificateur sont assurées par un amplificateur linéaire de marque Tennelec de type 241. Les constantes de temps de mise en forme sont choisies égales à 6 μ s pour que le rapport "signal sur bruit" soit optimal.

.../...

Les impulsions sont envoyées dans un analyseur d'amplitude multicanaux (4096 canaux) de marque "Nuclear Data" type 65, où sont faits l'acquisition, le traitement et le stockage des données.

Les résultats des données traitées par l'analyseur ND 65 sont transférés vers une imprimante de marque "digital" type LA 50, permettant de lister les contenus des canaux.

Afin d'éviter que les rayons X diffusés n'atteignent directement le détecteur et perturbent de ce fait son fonctionnement, on a pris soin de le protéger en plaçant autour du collimateur, un disque de plomb et un écran d'aluminium d'épaisseur suffisante pour les arrêter.

II - 2 Résolution de la chaîne

La résolution de la chaîne de détection représente la capacité de séparer deux raies d'énergies proches ; elle est mesurée par la largeur à mi-hauteur du photopic.

Pour la chaîne utilisée ici (détecteur, amplificateur, analyseur multicanaux), il faut veiller à ce que cette résolution soit la meilleure possible. L'élargissement d'une raie est en principe dû :

- à des fluctuations du nombre de paires électron-trou créées dans le détecteur. Si N représente le nombre de paires pour un rayon X d'énergie E donnée, on aura la relation :

$$N = \frac{E}{a}$$

où a est l'énergie nécessaire à la création d'une paire. L'étalement statistique de l'amplitude des impulsions est représenté par la déviation standard \sqrt{N} .

.../...

- à la collection incomplète des charges
- aux constantes de temps de l'amplificateur
- aux taux de comptage
- aux bruits divers dus à l'électronique associée.

Nous avons toujours travaillé dans des conditions permettant d'avoir une bonne résolution. Pour obtenir la meilleure résolution, les réglages de l'amplificateur étaient :

- mise en forme : unipolaire
- sélecteur du taux de comptage sur la position : taux faible
- restitution de la ligne de base : en service
- compensateur de pôle zéro : en service.

La résolution de la chaîne de détection était de 165 eV mesurée sur la raie K_{α} de Fer.

II - 3 Etalonnage en énergie

La détermination des énergies des raies X, émis par l'échantillon étudié, nécessite l'étalonnage préalable en énergie de la chaîne. Pour cela, on s'est servi d'une part d'une source de ^{55}Fe pour exciter les échantillons standard (marque Somar) à savoir Cl, K, Ca, et d'une part d'une source de ^{109}Cd pour les échantillons suivants : Fe, Cu, Zn, Sr.

L'équation de la droite établie en se référant à la position du pic photoélectrique du rayon X de Cl d'énergie 2,622 Kev et du rayon X de Sr d'énergie 14,164 Kev est :

$$E_{RX} = 0,1515 \times C + 535,307$$

.../...

où C est le numéro du canal correspondant au centre de gravité du pic.

La non linéarité de la chaîne, qui donne, en fonction du canal, l'écart entre la valeur vraie de l'énergie des étalons et la valeur calculée, à l'aide de l'équation d'étalonnage, est pratiquement nulle. On n'a donc pas tenu compte de sa variation en fonction de l'énergie.

II - 4 Préparation des échantillons

Tout échantillon présente un double caractère : son aspect physique (liquide, solide, grains, poudre) et sa composition (différents éléments).

Les échantillons que nous avons utilisés devaient satisfaire certaines conditions. D'abord, ils devaient être minces et uniformes pour réduire les effets secondaires. Mais pour que les comptages fournissent une statistique raisonnable, les épaisseurs ne pouvaient pas être trop faibles. Pour les épaisseurs que nous avons choisies, l'existence d'un support de Kapton de $7,5 \mu\text{m}$ d'épaisseur est généralement nécessaire. Le choix du support en matière organique était dicté par la nécessité de ne pas fausser les distributions de diffusion par la présence d'évènements parasites dûs au support.

Au cours de l'analyse quantitative, la mesure de l'élément étudié est faite par rapport à un élément servant de référence, appelé dopant. Le dopant est ajouté à l'échantillon et mesuré dans les mêmes conditions que l'élément étudié. Dans cette étude, nous avons utilisé le potassium comme dopant interne (parce qu'il existait initialement dans l'échantillon). Une solution contenant cet élément à une concentration connue est ajoutée à chaque échantillon dans les proportions 1 et 1 en volume.

.../...

L'analyse des eaux par la fluorescence X nécessite également le passage des échantillons de l'état liquide à une forme solide et homogène. Ce faisant, une goutte mesurée de l'échantillon à étudier est déposée sur un kapton collé sur un support rectangulaire en aluminium laissant libre une surface circulaire (environ 1 cm de diamètre). L'échantillon ainsi préparé est séché dans une salle climatisée (environ 24° C).

II - 5 Détermination des surfaces des photopics

Les surfaces apparentes des photopics sont évaluées de la manière suivante :

en faisant la somme des coups comptés dans le pic photo-électrique après déduction de la distribution compton sous-jacente soit :

$$S = \sum_i (N_i - B_i)$$

N_i est le nombre total de coups comptés dans le canal de numéro i

B_i est la partie du nombre total de coups dans le canal i due à la présence du bruit de fond et de la distribution continue appartenant aux rayons X d'énergies supérieures.

Lorsque le spectre n'est pas trop complexe, on peut apprécier B_i graphiquement en joignant les bases gauche et droite du photopic par un segment de droite.

Mais il est possible de simplifier l'évaluation de la surface si l'on admet que la distribution de la surface a une forme gaussienne quand le fond continu a été soustrait. L'aire de la courbe de Gauss a pour valeur :

$$S = 2,506 \quad \sigma \cdot Y_m$$

.../...

où Y_m est l'ordonnée du maximum et σ l'écart quadratique* moyen relié à la largeur à mi-hauteur $l_{\frac{1}{2}h}$ par la relation :

$$l_{\frac{1}{2}h} = 2,35 \times \sigma$$

on peut donc écrire encore :

$$S = 1,07 l_{\frac{1}{2}h} \times Y_m$$

L'erreur relative sur la détermination des surfaces comprend :

- l'erreur due à la fluctuation du nombre de coups dans le pic considéré,
- l'erreur due à la détermination de la courbe d'efficacité, cette erreur liée à l'incertitude sur l'estimation de la surface du pic photoélectrique est de l'ordre de 5 %
- l'erreur faite en soustrayant du pic le fond continu qui peut atteindre 20 - 30 % pour une structure qui se détache mal.

La précision obtenue sur les surfaces est de l'ordre de 50 % pour des pics intenses et entre 10 et 30 % pour les raies faibles.

Pour calculer la concentration C_i de l'élément i mesuré, il faut connaître l'efficacité photoélectrique relative du détecteur utilisé ou la relation :

$$C_i = \frac{S_i}{\epsilon_{rel}}$$

où ϵ_{rel} est l'efficacité relative

* $Y = \frac{1}{\sqrt{2 \pi \sigma}} \times \exp \left[- \frac{1}{2} \frac{(X - X_m)^2}{\sigma^2} \right]$

II - 6 Efficacité du détecteur

L'efficacité relative du détecteur pour la détection d'un rayon X d'énergie E , est le rapport du nombre de rayons X détectés sur le nombre de RX émis par l'échantillon.

$$\epsilon_E = \frac{n_{\text{total détectés}}(E)}{N_{\text{total émis}}(E)} = \frac{n}{N_E}$$

Le nombre total de rayons X d'énergie E détectés est exprimé en nombre de coups, comptés sous le photopic, soit $S(E)$. La valeur de $S(E)$ dépend de la position de l'échantillon par rapport au détecteur, caractérisée par l'angle solide Ω , sous lequel le détecteur est vu par l'échantillon. Elle est également fonction de la sensibilité du détecteur pour la détection du rayon X d'énergie E d'où :

$$S(E) = N_E \cdot \Omega \cdot \epsilon_p(E)$$

où $\epsilon_p(E)$ exprime la sensibilité du détecteur pour la détection du rayon X d'énergie E .

L'énergie d'un rayon X étant caractéristique d'un élément donné de numéro atomique Z , l'expression précédente peut s'écrire :

$$S(Z) = N_Z \cdot \Omega \cdot \epsilon_p(Z)$$

$\epsilon_p(Z)$ exprime la sensibilité du détecteur pour la détection de la raie X d'un élément de numéro atomique Z .

N_Z indique le nombre de rayons X émis par l'élément de numéro atomique Z .

.../...

La variation $\epsilon_p(Z)$ en fonction du Z est appelée courbe d'efficacité relative du détecteur.

Dans le but de tracer cette courbe d'efficacité, nous nous sommes servis d'échantillons tests composés de plusieurs éléments i , à des concentrations connues C_i et avons évalué la surface apparente S du pic correspondant à chaque élément i . L'efficacité relative de chaque élément est donnée par le rapport entre la surface S et la concentration correspondante :

$$\epsilon_{rel} = \frac{S}{C_i}$$

La courbe d'efficacité est construite en reportant les efficacités relatives en fonction des numéros atomiques des éléments correspondants (figure 10).

II - 7 Détermination des concentrations

La détermination des concentrations des éléments mesurés par fluorescence X est effectuée en se servant de la courbe d'efficacité relative du détecteur (cf figure 10), donnant pour chaque élément i la valeur de l'efficacité relative ϵ_i . Comme mentionné plus haut, l'analyse quantitative est réalisée par rapport à un élément de référence appelé dopant. Soient ϵ_d l'efficacité relative du dopant, S_i et S_d les surfaces des photopics, respectives de l'élément i et du dopant, obtenues pour l'analyse d'un échantillon. C_i et C_d étant respectivement la concentration de l'élément i et celle du dopant, ces différents paramètres sont reliés par la relation :

.../...

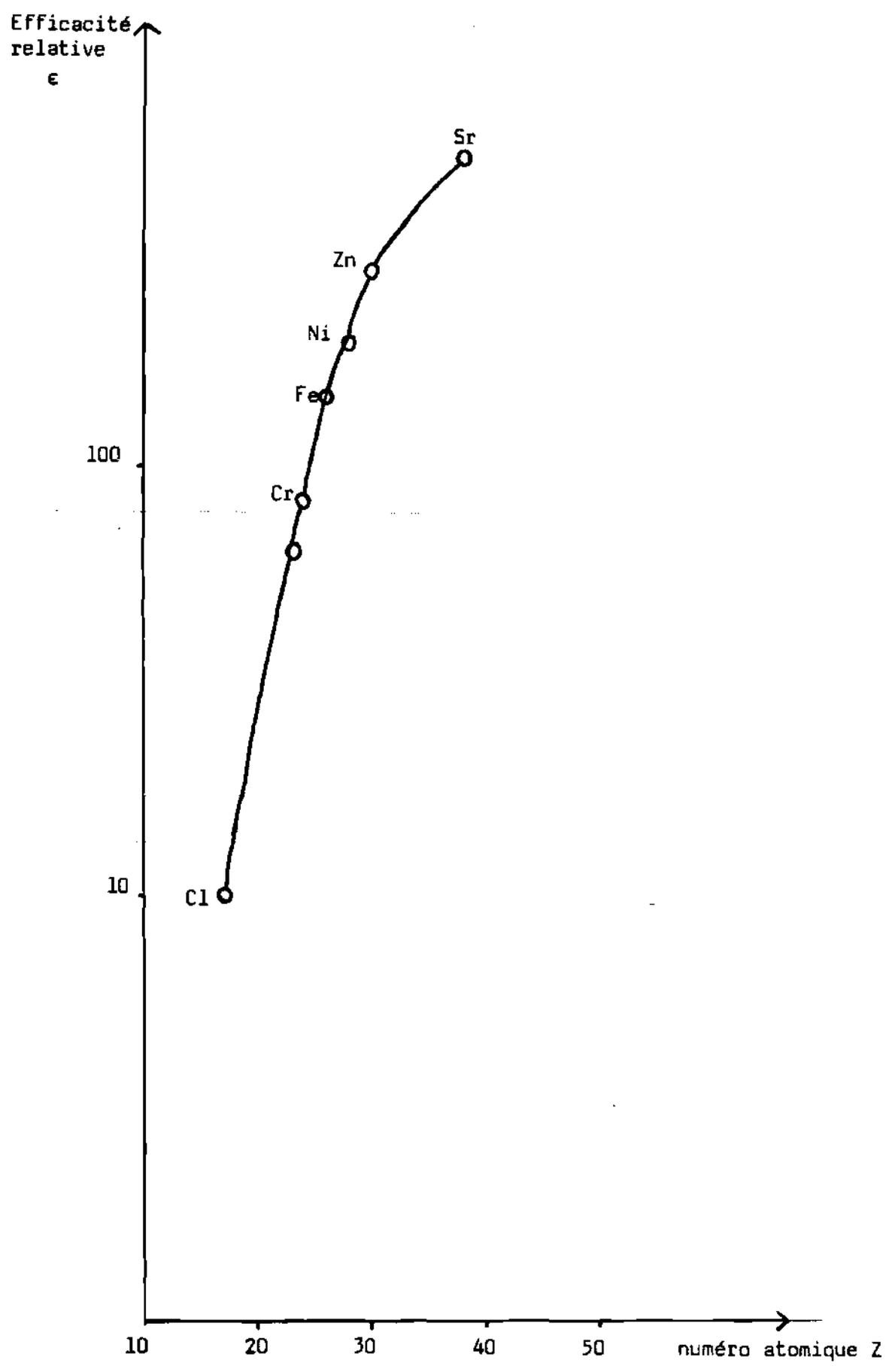


FIGURE 10 : Courbe d'efficacité relative du détecteur (raie K_{α})

$$\frac{\epsilon_i S_i}{\epsilon_d S_d} = \frac{C_i}{C_d}$$

où $\epsilon_i S_i$ représente la surface corrigée du pic de l'élément i
et $\epsilon_d S_d$ celle du dopant.

La concentration du dopant étant connue, on déduit facilement celle de l'élément mesuré par :

$$C_i = \frac{\epsilon_i S_i}{\epsilon_d S_d} \cdot C_d$$

CHAPITRE III

RESULTATS ET DISCUSSIONS

Les échantillons sur lesquels nous avons travaillé sont de deux origines très différentes, ce sont :

- 1^o) les eaux provenant de puits FOREXI dans les régions de Dimbokro - M'Bahiakro, zone A, Sikensi - Agboville, zone B, Grand-Bassam - Abengourou, zone C, et de Gagnoa, zone D (figure 11). Ces échantillons ont été collectés en 1983 par Mr BABUT, alors pharmacien en service à l'hôpital de Dabou.

- 2^o) les eaux de la lagune Ebrié dans la zone urbaine d'Abidjan. Les points de prélèvement (figure 12) ont été choisis en tenant compte de l'homogénéité de la composition de l'eau et aussi des facilités d'accès en ces endroits. C'est ainsi que nous avons retenu :
 - le pont de Vridi (section V)
 - la baie de Biétri (section M)

Dans ces deux sections, l'échantillonnage s'est fait à partir d'un petit bateau situé sous le pont de Vridi et au milieu de la baie de Biétri.

- l'arrêt du bateau-bus au plateau, à proximité du pont Houphouët Boigny (section P).

Les prélèvements ont été faits à des profondeurs allant de 3 m à 8 m à l'aide d'une bouteille à prélèvement de marque Wildco. Les échantillons ont été conservés dans des flacons en polyéthylène préalablement lavés avec de l'eau distillée.

Ces prélèvements ont été recueillis lors de deux sorties en lagune qui ont eu lieu le 20 Janvier 1984 pour les sections V et M et les 20, 21 et 22 Décembre 1984 pour la section P.

.../...

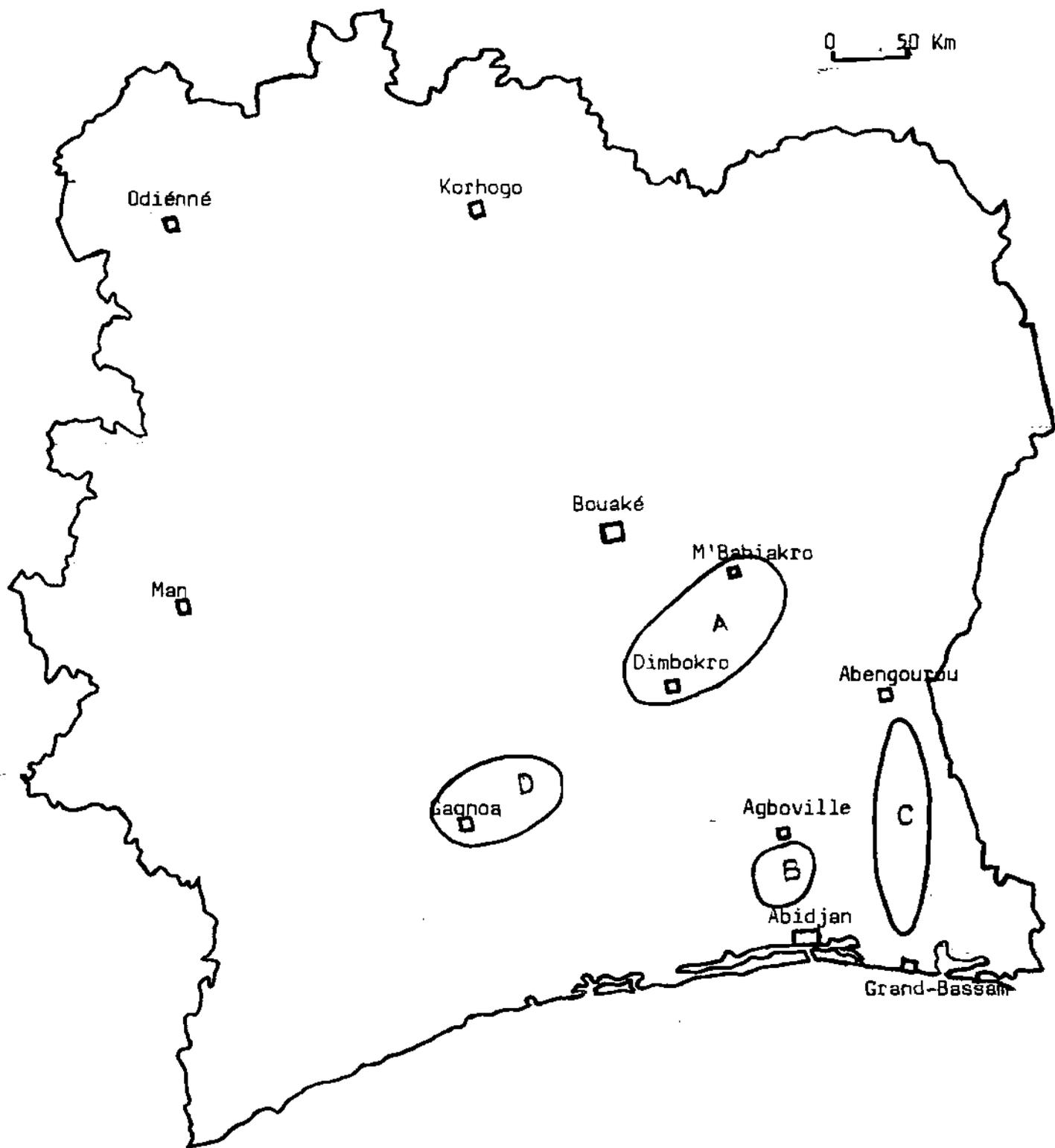


Figure 11 : Localisation des zones de prélèvement (A, B, C, D) des eaux de forage en 1983.

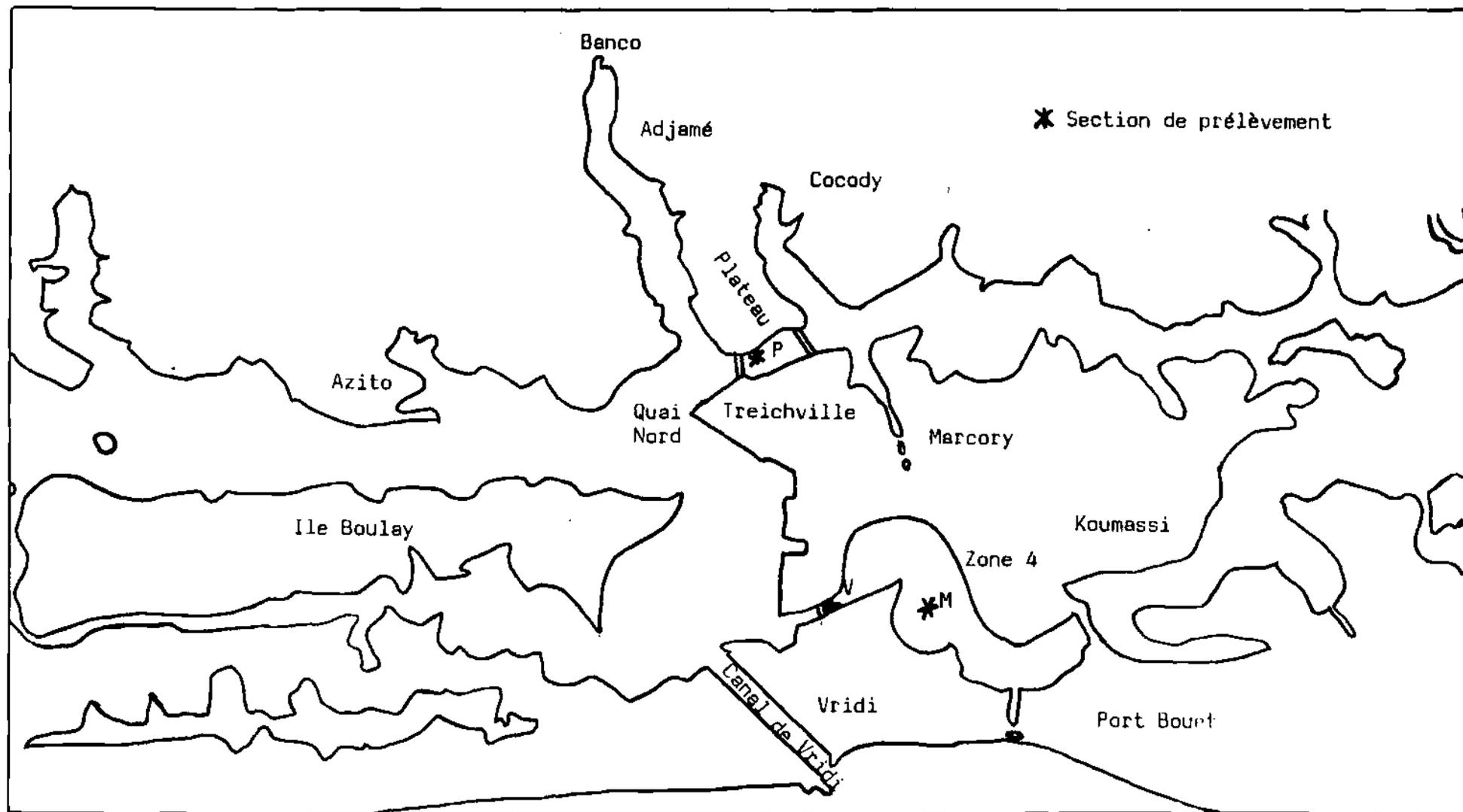


Figure 12 : Localisation des sections de prélèvement dans la lagune Ebrié.
(zone urbaine d'Abidjan).

I - DETERMINATION DE LA CONSTANTE DE SELECTIVITE K_{ClBr}
DE L'ELECTRODE SPECIFIQUE DES IONS Cl^- EN PRESENCE
D'IONS Br^- .

L'analyse de l'eau de la lagune Ebrié par fluorescence X dans les sections V et M, a signalé la présence de brome dans ce milieu ; nous avons donc jugé intéressant d'étudier l'action des ions bromure sur la détermination des chlorures par potentiométrie. Cette influence est mise en relief par l'intermédiaire de la constante de sélectivité K_{ClBr} dont l'évaluation est faite selon la méthode de solution séparée, décrite au chapitre II paragraphe I 2.2.4, en utilisant des solutions de chlorure et de bromure de sodium.

Les résultats sont consignés dans les tableaux III.1 et III.2 et représentés sur la figure 13.

On note que la constante de sélectivité est fonction de la concentration des espèces en présence. Cela confirme les remarques faites ailleurs par d'autres auteurs (.71). La valeur de K_{ClBr} augmente avec la concentration : le tableau III. 2 montre qu'elle varie de 1,4 à 4,4 lorsque les concentrations des ions Cl^- et Br^- passent de $10^{-4}M$ à $10^{-3}M$. Ces valeurs varient dans le même sens que celles obtenues par SRINIVASAN et RECHNITZ (.72) pour une électrode de même nature tableau III. 3.

Les courbes (figure 13) montrent que lorsque les concentrations des deux ions sont du même ordre de grandeur, l'électrode spécifique des ions Cl^- est plus sensible aux ions Br^- qu'aux ions Cl^- . Cela se traduit par une valeur de la constante de sélectivité supérieure de l'unité.

Cependant, l'influence des ions Br^- sur la détermination des ions Cl^- devient négligeable lorsque les concentrations

.../...

* $E_1 = E_2$ en mV	+ 276	+ 268	+ 260	+ 220	+ 200	+ 180
$[Cl^-]$ en mole/l	$1,4 \cdot 10^{-4}$	$2,9 \cdot 10^{-4}$	$4,4 \cdot 10^{-4}$	$1,85 \cdot 10^{-3}$	$3,7 \cdot 10^{-3}$	$7,6 \cdot 10^{-3}$
$[Br^-]$ en mole/l	$6,6 \cdot 10^{-5}$	$1,1 \cdot 10^{-4}$	$1,5 \cdot 10^{-4}$	$5,2 \cdot 10^{-4}$	$9,6 \cdot 10^{-4}$	$1,8 \cdot 10^{-3}$
$K_{ClBr} = \frac{[Cl^-]}{[Br^-]}$	2,1	2,6	2,9	3,6	3,9	4,2

TABLEAU III - 1

$[Cl^-] = [Br^-]$	10^{-4}	$2 \cdot 10^{-4}$	$6 \cdot 10^{-4}$	$8 \cdot 10^{-4}$	10^{-3}
E_1 en mV	+ 278	+ 272	+ 251	+ 243	+ 237
E_2 en mV	+ 270	+ 251	+ 215	+ 206	+ 199
$K_{ClBr} = 10^{\frac{-(E_2 - E_1) \cdot F}{2,303 RT}}$	1,4	2,3	3,7	4,2	4,4

TABLEAU III - 2

TABLEAUX III-1 et III-2 : Constante de sélectivité K_{ClBr} d'une électrode à membrane spécifique des ions chlorure (ORION 93-17) en présence d'ions bromure

* E_1 = réponse de l'électrode aux ions Cl^-

E_2 = réponse de l'électrode aux ions Br^-

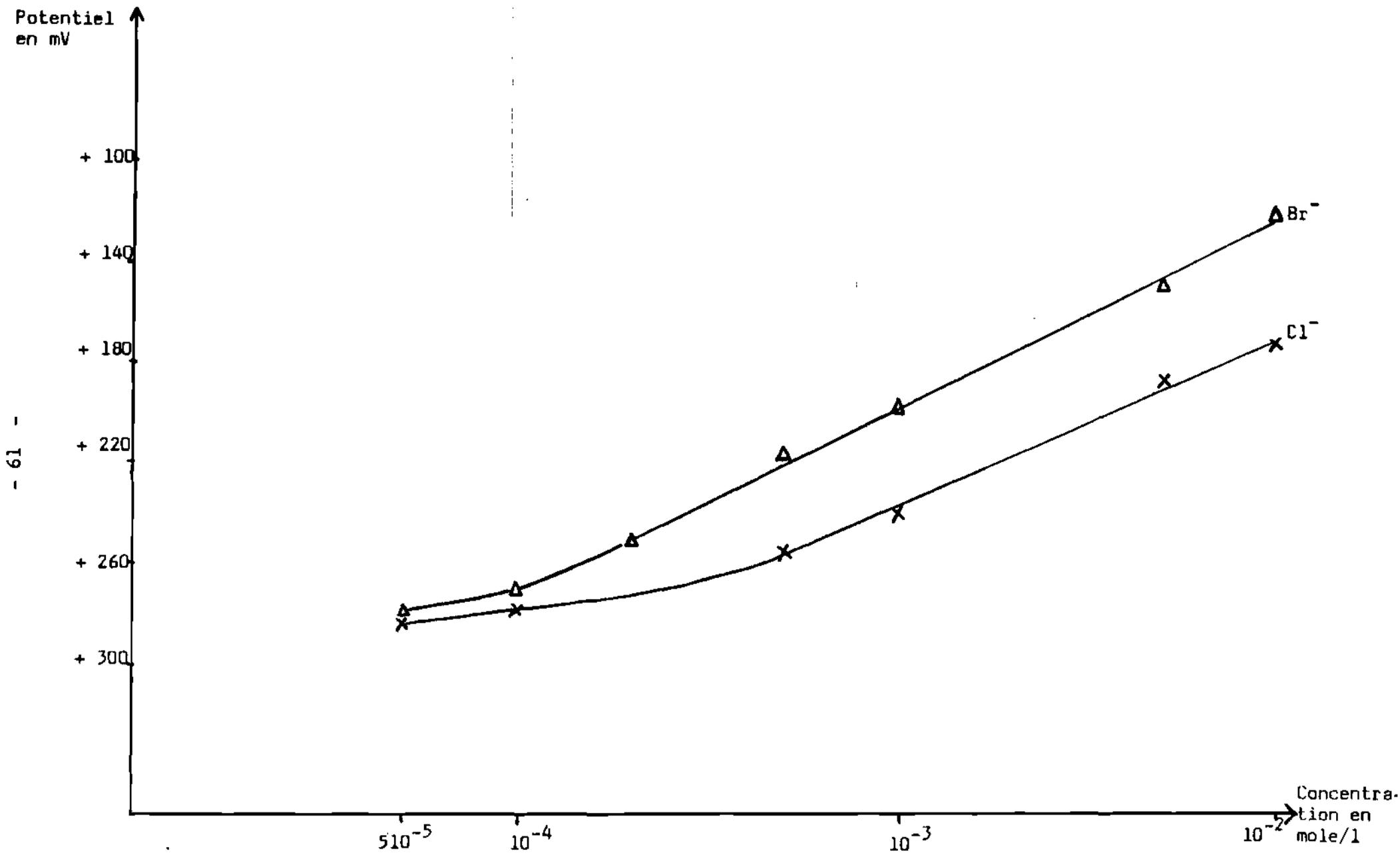


FIGURE 13 : Réponse de l'électrode à membrane spécifique des ions chlorure dans des solutions de NaCl et de Na Br. Détermination de $K_{\text{Cl Br}}$.

Modèle de l'électrode	ORION 92 - 17 liquide échangeur d'ions	ORION 93 - 17 liquide échangeur d'ions
Constante de sélectivité	K_{ClBr} : 1,72-3,73 *	K_{ClBr} : 1,4 - 4,4 **

TABLEAU III - 3 : Constante de sélectivité K_{ClBr} d'une électrode à membrane spécifique des ions chlorure.

* référence (72)

** valeurs trouvées dans cette étude.

de Cl^- sont très élevées par rapport à celles de Br^- .

Les valeurs trouvées dans la littérature (73) indiquent que dans l'eau de mer la concentration des bromures est très faible (65 mg/kg) par rapport à celles des chlorures (18 980 mg/kg).

En tenant compte des positions de nos points de prélèvement en lagune Ebrié soumis à une forte influence marine, nous nous trouvons presque dans des conditions semblables à celle de l'eau de mer. Donc l'influence des ions bromure sur la détermination des ions chlorure est négligeable.

L'analyse des échantillons d'eau de forage n'a pas révélé la présence de brome dans ces eaux, par conséquent le dosage des chlorures par potentiométrie ne pose aucun problème.

II - ETUDE DE LA VARIATION DU COEFFICIENT D'ACTIVITE DES IONS Cl^- EN FONCTION DE LA FORCE IONIQUE.

Nous avons étudié par ailleurs, les variations du coefficient d'activité des ions chlorure (γ_{Cl^-}) dans différentes solutions de chlorure de sodium en fonction de la force ionique (I). Les résultats sont consignés dans le tableau IV et représentés sur la figure 14.

Cette figure montre que pour les mêmes valeurs de la force ionique, les valeurs du coefficient d'activité mesurées par l'électrode spécifique sont supérieures à celles obtenues par calcul. Cette remarque a déjà été faite par d'autres auteurs, en particulier par GARRELS (69) au cours d'une étude analogue à la notre sur les ions potassium, calcium et magnésium.

.../...

Force ionique I en mole/l	γ calculé *	γ électrode Cl^-
0,01	0,90	-
0,02	0,86	0,96
0,04	0,82	-
0,05	0,81	0,93
0,06	0,79	-
0,1	0,75	0,88
0,25	0,67	0,74
0,5	0,61	0,63
0,7	0,58	0,57
0,9	0,56	0,54
1	0,55	0,53
1,5	0,52	-
2	0,50	-
3	0,47	-
4	0,45	-

$$* \log \gamma = \frac{-A z^2 \sqrt{I}}{1 + r \times B \sqrt{I}} \quad \text{où}$$

$$A = 0,509 \text{ mole/l}$$

$$r = 3 A^0$$

$$B = 0,329 \text{ mole/l}$$

TABLEAU IV : Variation du coefficient d'activité de l'ion chlorure dans des solutions de Na Cl en fonction de la force ionique.

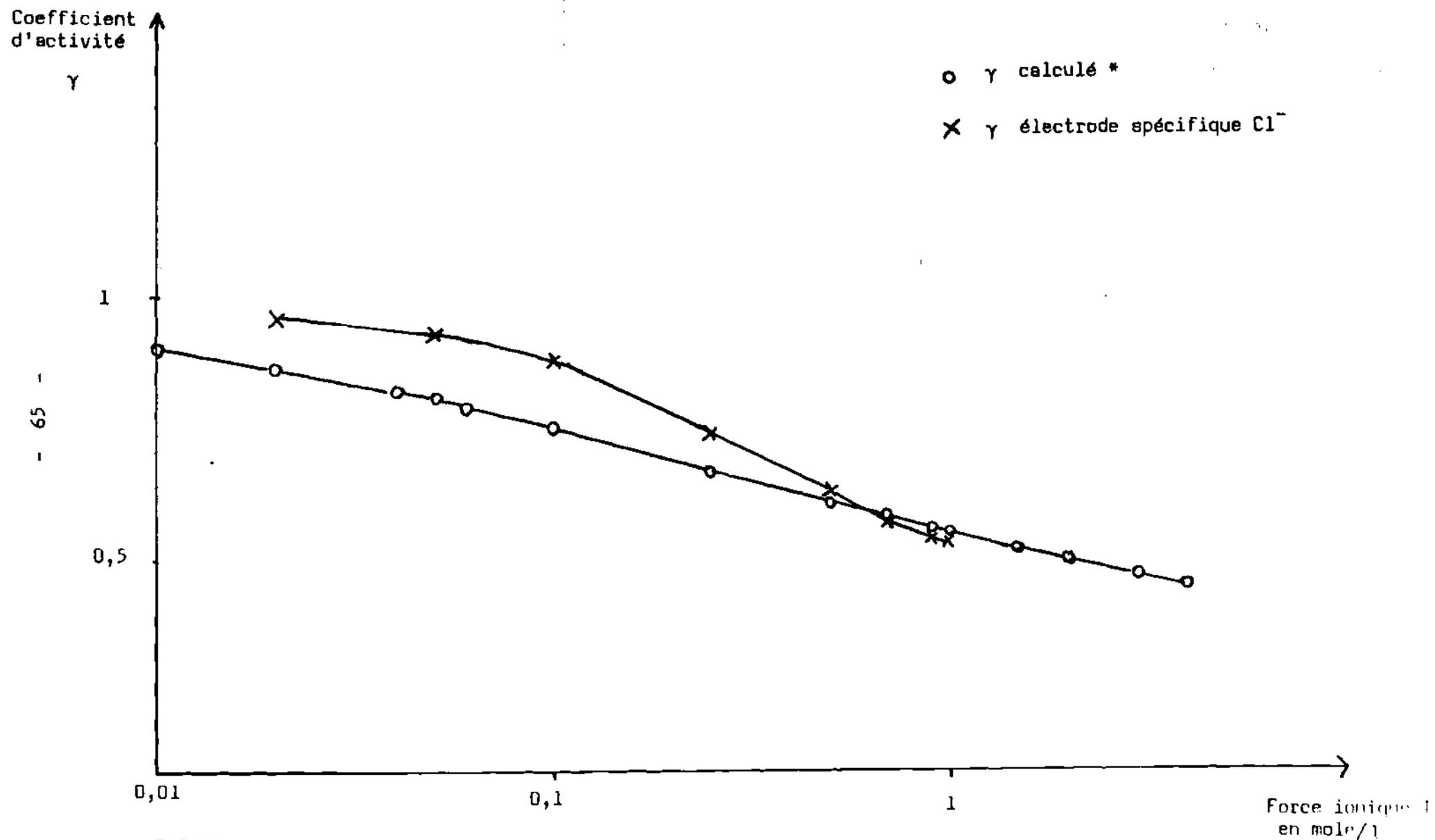


FIGURE 14 : Etude du coefficient d'activité de l'ion Cl^- dans des solutions de Na Cl avec une électrode à membrane spécifique des ions chlorure (ORION 93-17).

On remarque aussi que lorsque la force ionique passe de $2 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ à 10^{-1} M , le coefficient d'activité γ_{Cl^-} mesuré évolue de 0,96 à 0,88. Ce même coefficient d'activité varie de 0,88 à 0,53 quand la force ionique passe de 10^{-1} M à 1 M . On peut donc considérer que pour des forces ioniques inférieures à $0,1 \text{ M}$, le coefficient d'activité est pratiquement constant et tend vers 1.

Dans le cas des eaux de forage où les éléments en présence sont à l'état de trace, la force ionique est faible, on peut donc confondre activité et concentration. Pour ce qui est des eaux de lagune où pour une même section, on a procédé à une série de mesures de plusieurs échantillons, la force ionique est supposée élevée et pratiquement constante. De ce fait, le coefficient d'activité reste sensiblement le même, on peut donc déterminer directement les concentrations.

Cependant, dans le cas des eaux de lagune, pour les sections M et V nous avons pu estimer les valeurs des coefficients d'activité des ions chlorure comme l'indique le tableau V, par la méthode décrite au chapitre II paragraphe I.2.2.3. Ainsi pour la baie de Biétri, le coefficient d'activité des ions Cl^- est de 0,80 et de 0,70 dans la section du pont de Vridi. Cette variation des coefficients d'activité est parfaitement normale car elle est en relation avec celle des concentrations différentes en chlorures. Le produit de la concentration par le coefficient d'activité qui représente l'activité, est pratiquement constant. Ce résultat confirme le fait que les prélèvements ont été faits au mois de janvier pendant la saison sèche. En effet, à cette période de l'année la lagune ne reçoit presque pas d'eaux continentales. Elle est soumise uniquement à l'influence de la mer, et l'évaporation aidant l'activité en ions chlorure des eaux de lagune reste à peu près la même.

.../...

Section	a_{Cl^-}	Δm_{Cl^-} en mole/kg	ΔE en mV	m_{Cl^-}		γ_{Cl^-}	γ_{Cl^-} moyen
				en mole/kg	en g/kg		
M	0,334	0,010	0,6	0,40	14,1	0,84	0,80
		0,019	1	0,44	15,9	0,76	
	0,334	0,013	0,7	0,43	15,1	0,79	
		0,016	0,9	0,42	15,0	0,79	
V	0,320	0,013	0,7	0,44	15,7	0,72	0,70
		0,016	0,8	0,47	16,8	0,67	
	0,320	0,016	0,8	0,47	16,8	0,67	
		0,019	1,0	0,45	15,9	0,71	

TABLEAU V : Moialité et coefficient d'activité des chlorures dans la lagune Ebrié.

III - DETERMINATION DES CONCENTRATIONS DE FLUORURES
CHLORURES ET DE BROMURES.

III - 1. Fluorures

Nous avons mesuré par électrode spécifique, les concentrations de fluorures dans les eaux de forage dans les zones A, B, C et D. Les tableaux VI, VII, VIII et IX montrent que les teneurs les plus élevées ont été trouvées dans la zone A où les valeurs varient entre 0,09 mg/l et 2,28 mg/l, avec une moyenne de 0,85 mg/l. Alors que dans les zones B et D, les concentrations en fluorures sont comprises entre 0,09 mg/l et 0,3 mg/l avec une valeur moyenne de 0,17 mg/l pour la zone B et de 0,16 mg/l pour la zone D. Dans la zone C, la concentration en fluorures est généralement inférieure à 0,02 mg/l, représentant la limite de détection de l'électrode.

Si l'on se réfère à l'éventail des doses généralement proposé pour l'eau potable (23) (voir annexe) on remarque que les teneurs obtenues dans les eaux analysées sont à quelques exceptions près, en dessous des limites de sécurité admises. Les concentrations de ces eaux devraient être ramenées dans la fourchette autorisée (entre 0,7 et 1 mg/l pour intervalle de température compris entre 21 et 26° C) par fluoruration avant la consommation. Par contre dans les deux cas Ngankro (2,28 mg/l) et Aouzankro (2,10 mg/l) où les teneurs sont supérieures aux doses permises, une défluoruration pourrait être envisagée. Les teneurs relativement élevées en fluorures peuvent s'expliquer : en effet, les eaux souterraines s'enrichissent en fluor par l'intermédiaire de gaz volcaniques riches en composés fluorés, et au contact de minerais fluorés comme la fluorine Ca F_2 (49 % de fluor), la cryolite $\text{AlF}_3, 3\text{NaF}$ etc... Ainsi, on a pu observer des quantités appréciables de Fluorures dans certaines eaux du bassin de Vichy (74) (source Grande Grille 7,9 mg/l, source Chomel 5,4 mg/l, source Hôpital 6,3 mg/l, Vichy Saint Yore 6,5 mg/l).

.../...

Localisation des échantillons	Concentrations en fluorures en mg/l	Concentrations en chlorures en mg/l
Komien Kouassikro	1,04	30,6
Ngankro (D83)	2,28	23,3
Pokoukro (D79)	0,30	9,4
Fanfoué Etienkro (D75)	0,45	12,3
Triankro (D58)	0,09	71,2
Adi-Kofikro (K2)	0,32	-
Boundia (K11)	0,53	248,5
Aouzankro (K4)	2,10	188,2
Lingoué Kouadiokro	0,55	37,3
Moyenne	0,85	77,6

TABLEAU VI : Concentrations de fluorures et de chlorures dans les eaux de forage dans les régions de DIMBOKRO et M'BAHIKRO en 1983. zone A.

Localisation des échantillons	Concentrations en fluorures en mg/l	Concentrations en Chlorures en mg/l
GOMON (EPP)	0,18	20,2
Orès-Krobou (dispensaire)	0,19	27,8
Orès-Krobou (église)	0,18	32,7
Orès-Krobou (sortie vers Agboville)	0,22	29,8
Loviguié (Sud-Ouest)	0,22	1562
Ouayé (Nord-Ouest)	0,19	1455
Bessé (EPP)	0,15	20,3
Ofotiguié (grand-place)	0,24	34,8
Ofotiguié (EPP)	0,16	27,0
Ouonguié (sport)	0,09	1437,5
Aké Befiat	0,09	15,8
Moyenne	0,17	26,1 ; 423,9

TABLEAU VII : Concentrations de fluorures et de chlorures dans des eaux de forage dans les régions d'Agboville et de Sikensi en 1983. zone B.

localisation des échantillons	concentrations en fluorures en mg/l	concentrations en chlorures en mg/l
Kouakoukro	0,09	53,3
Kpelekro	< 0,02	319,9
Bianouan (douanes)	< 0,02	24,1
Bianouan (sortie)	< 0,02	59,3
Songan	< 0,02	16,3
Moyenne	----	94,6

TABLEAU VIII : Concentrations de fluorures et de chlorures dans les eaux de forage provenant des régions de Grand-Bassam et d'Abengourou en 1983. zone C.

localisation des échantillons	Concentrations en fluorures en mg/l	Concentrations en chlorures en mg/l
Angovia	0,09	46,2
Boubouessou	0,24	67,5
Boubouessou (EPP)	0,20	79,3
Dialè	0,20	46,2
Oubi	0,20	106,5
Koudougou (Nord)	0,30	90,5
Kaviessou	0,09	87,0
Zakouta	0,09	33,4
Alekran	0,09	56,8
Gourgui	0,09	63,9
Moyenne	0,16	58,7

TABLEAU IX : Concentrations de fluorures et de chlorures dans les eaux de forage dans la région de Gagnoa en 1983. zone D.

Des mesures de fluorures ont également été faites en milieu lagunaire dans les sections M, V et P (tableaux X, XI, XII, XIII, XIV). Les figures 15a, 15b, et 15c représentent les variations des concentrations et des salinités correspondantes en fonction du temps pour la section P. La salinité est le nombre de gramme de sel par kilogramme d'échantillon, on l'exprime en o/oo (partie pour mille). Sur ces figures, on observe que les courbes de concentration et de salinité sont en phase. Les valeurs trouvées sont comprises entre 0,50 mg/l et 0,80 mg/l, elles sont inférieures aux concentrations relatives à l'eau de mer : 1,3 mg/l à 1,4 mg/l (73). Ce qui semble normal compte tenu de la position particulière des sections.

III - 2. Chlorures

Pour les eaux de forage, nous avons déterminé par potentiométrie, les concentrations en chlorures dans les zones A, B, C et D. Les résultats obtenus (cf tableaux VI, VII, VIII, IX) montrent que les teneurs sont généralement inférieures à 200 mg/l à l'exception de quelques points isolés où les valeurs sont élevées. En effet, les concentrations en chlorures sont comprises entre 9,4 mg/l et 248,5 mg/l, avec une moyenne de 77,6 mg/l dans la zone A. Pour la zone B, ces concentrations sont généralement comprises entre 16 mg/l et 35 mg/l, cependant, on note trois points : Loviguié (Sud-Ouest), Ouayé (Nord-Ouest) et Ouonguié (sport), où les valeurs sont de l'ordre de 1500 mg/l. Les teneurs en chlorures sont comprises entre 16,3 mg/l et 319,9 mg/l avec une moyenne de 94,6 mg/l pour la zone C. Dans la zone D où les concentrations varient de 33,4 mg/l à 106 mg/l, la moyenne est de 58,7 mg/l. Comparées aux doses limites autorisées (200 mg/l (75) à 250 mg/l (23)) pour l'eau potable, les concentrations en chlorures des eaux analysées semblent acceptables, aux exceptions près.

.../...

Heures de rélevé- ment	Salinités ‰	Concentrations en chlorures				Concentrations en fluorures			
		[Cl ⁻] g/l 4m	[Cl ⁻] salinité ‰ 4m	[Cl ⁻] g/l 8m	[Cl ⁻] salinité ‰ 8m	[F ⁻] mg/l 4m	[F ⁻] salinité ‰ 4m	[F ⁻] mg/l 8m	[F ⁻] salinité ‰ 8m
10 ^H 35	8	14,9		---		0,53		----	
10 ^H 50	12,5	---		---		---		---	
10 ^H 57		14,9		---		0,53		---	
11 ^H 05	14,5	---		15,0		---		0,52	0,0036
11 ^H 11	16,7	15,3	91,6	---		0,55	0,0033	---	
11 ^H 35	17,5	15,3	87,4	15,2	86,9	0,54	0,0031	0,55	0,0031
12 ^H 05	19	14,9	78,4	15,2	80,0	0,53	0,0028	0,54	0,0028
12 ^H 35	16,8	15,2	90,5	---		0,54	0,0032	---	---
13 ^H 05	19,8	15,2	76,8	15,2	76,8	0,55	0,0028	0,54	0,0027
13 ^H 35	20,1	---		15,2	75,6	---	---	0,54	0,0027
14 ^H 05	20,4	15,3	75,0	15,0	73,5	0,56	0,0027	0,57	0,0028
14 ^H 35	20,7	15,3	73,9	15,2	73,4	0,57	0,0028	0,58	0,0028
15 ^H 05	20,9	15,5	74,9	15,4	73,7	0,58	0,0028	0,61	0,0029

TABLEAU X : Concentrations de chlorures et de fluorures dans la lagune Ebrié.
Section M. 20 Janvier 1984 - Electrodes spécifiques.

Heures de prélèvement	Concentrations en chlorures en g/l	Concentrations en fluorures en mg/l
10 ^H 45	14,6	0,49
11 ^H 00	15	0,52
11 ^H 45	14,4	0,47
12 ^H	14,4	0,48
12 ^H 15	14,8	---
12 ^H 30	14,8	0,49
12 ^H 45	14,8	---
13 ^H	14,6	0,52
13 ^H 15	14,9	---
13 ^H 30	14,9	0,50
13 ^H 45	14,9	---
14 ^H 00	14,9	0,51
14 ^H 15	14,9	---
14 ^H 30	15,0	0,50
14 ^H 45	15,0	---
16 ^H 00	15,8	0,56
16 ^H 15	16,0	0,57
16 ^H 30	16,2	0,58

TABLEAU XI : Concentrations de chlorures et de fluorures dans la lagune Ebrié.
Section V. 20 Janvier 1984 - Electrodes spécifiques.

Heures de prélèvement	Températures °C	Salinités en ‰	Concentrations en chlorures g/l	$\frac{[Cl^-]}{\text{Salinité}} \%$	Concentrations en fluorures en mg/l	$\frac{[F^-]}{\text{Salinité}} \%$
9 ^H	26	23,2	13,8	59,5	0,61	0,0026
9 ^H 30	26	20,5	12,6	61,5	0,57	0,0028
10 ^H	26,5	20	12,1	60,5	0,56	0,0028
10 ^H 30	26,8	19	11,8	62,1	0,53	0,0028
11 ^H	27	19,9	11,7	58,8	0,55	0,0028
11 ^H 30	27	19,5	11,3	57,9	0,54	0,0028
12 ^H	27,2	19	10,8	56,8	0,51	0,0027
13 ^H	28	18	10,4	57,8	0,49	0,0027
14 ^H	27	24	12,3	51,3	0,62	0,0026
14 ^H 30	27	28	15,1	53,9	0,75	0,0027
15 ^H	27	26,5	14,4	54,3	0,67	0,0025
16 ^H	27	28,2	15,4	54,6	0,76	0,0027
16 ^H 30	27	24,8	13,5	54,4	0,64	0,0026
17 ^H	26,5	31	16,9	54,5	0,83	0,0027
18 ^H	27	26,2	14,4	55,0	0,67	0,0026

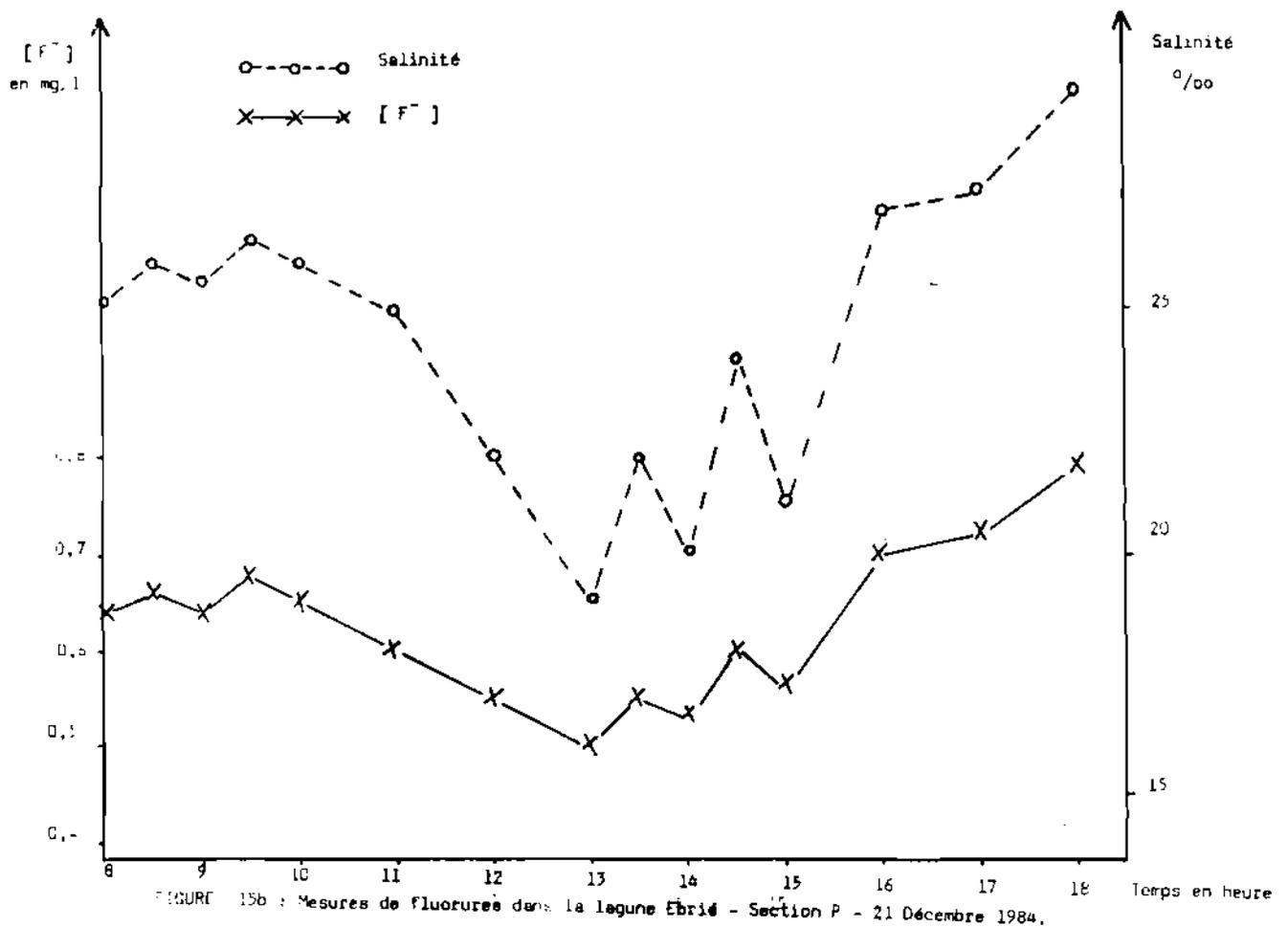
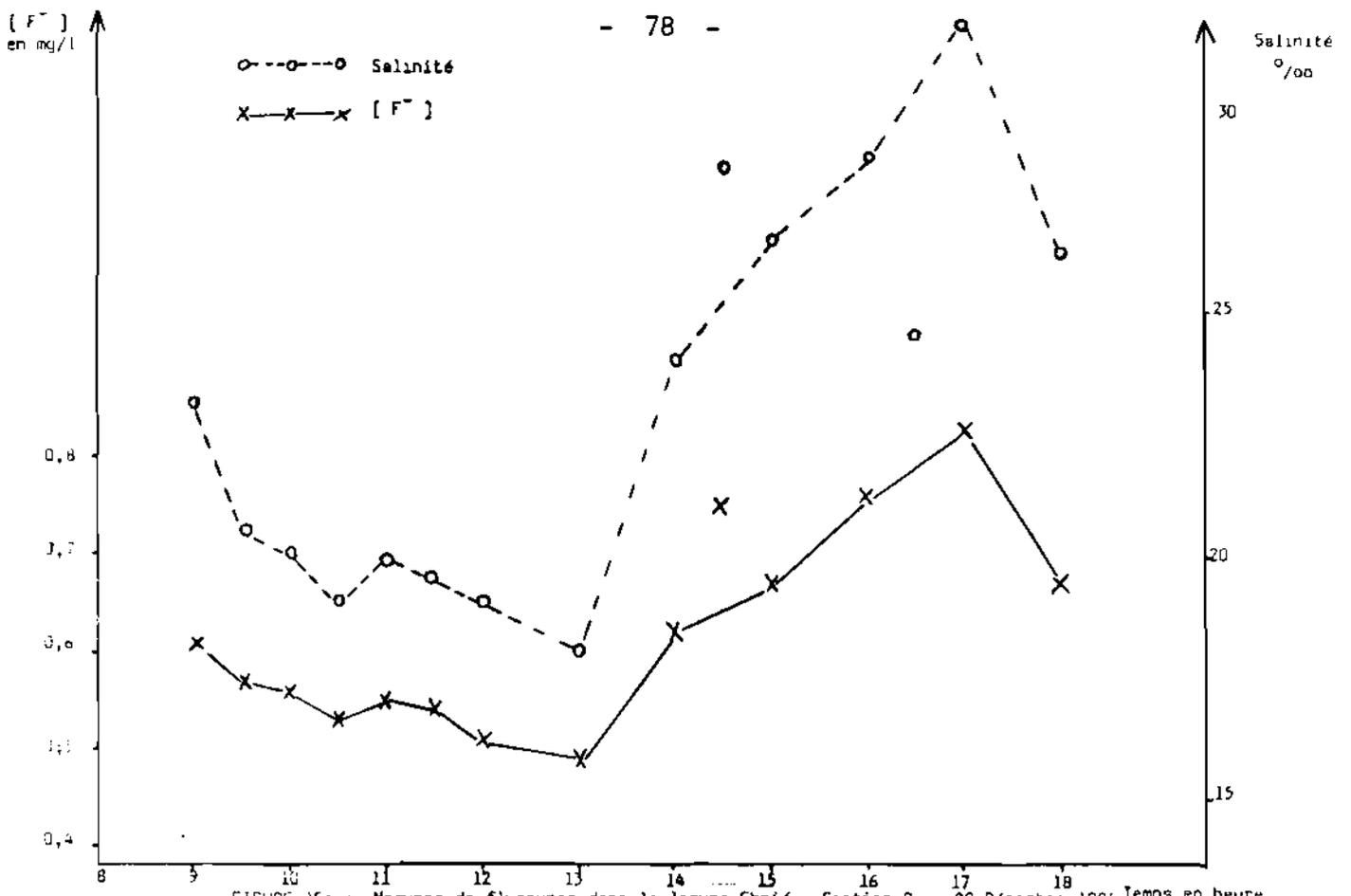
TABLEAU XII : Concentrations de chlorures et de fluorures dans la lagune Ebrié.
Section P - 20 décembre 1984

Heures de Prélèvement	Températures en °C	Salinités en ‰	Concentrations en chlorures en g/l	$\frac{[Cl^-]}{\text{salinité}} \%$	Concentrations en fluorures en mg/l	$\frac{[F^-]}{\text{Salinité}} \%$
8 ^H	26	25,2	13,1	52,0	0,64	0,0025
8 ^H 30	26,5	26	13,5	51,9	0,66	0,0025
9 ^H	26,5	25,6	13,2	51,6	0,64	0,0025
9 ^H 30	26,5	26,5	14,0	52,8	0,68	0,0026
10 ^H	26,5	26	13,5	51,9	0,65	0,0025
11 ^H	26,8	25	12,5	50,0	0,60	0,0024
12 ^H	27	22	11,4	51,8	0,55	0,0025
13 ^H	27	19	10,3	54,2	0,50	0,0026
13 ^H 30	27	22	11,4	51,8	0,55	0,0025
14 ^H	27	20	10,5	52,5	0,53	0,0028
14 ^H 30	26,8	24	12,8	53,3	0,60	0,0025
15 ^H	27	21	11	52,4	0,56	0,0027
16 ^H	27	27	14,6	54,1	0,70	0,0026
17 ^H	26,8	27,5	15,8	57,5	0,72	0,0026
18 ^H	26,5	29,6	16,3	55,1	0,79	0,0026

TABLEAU XIII : Mesures de chlorures et de fluorures dans la lagune Ebrié.
Section P - 21 décembre 1984.

Heures de prélèvement	Températures °C	Salinités ‰	Concentrations en chlorures en g/l	[Cl ⁻] salinité %	Concentrations en fluorures en mg/l	[F ⁻] Salinité %
8 ^H 45	26	27,5	14,5	52,7	0,70	0,0025
9 ^H	26	25,4	13,5	53,1	0,63	0,0025
9 ^H 30	26	25,4	13,5	53,1	0,63	0,0025
10 ^H	26	27	14,4	53,3	0,68	0,0025
10 ^H 30	26	26	13,7	52,7	0,65	0,0025
11 ^H	26	25	13,3	53,2	0,62	0,0025
12 ^H	26,3	23	12,2	53,0	0,57	0,0025
13 ^H	26,5	22	11,4	51,8	0,55	0,0025
13 ^H 30	26,8	21	10,9	51,9	0,53	0,0025
14 ^H	26,8	21,5	11,4	53,0	0,54	0,0025
14 ^H 30	26,5	22,3	11,6	52,0	0,56	0,0025
15 ^H	26,5	24	12,5	52,1	0,59	0,0025
16 ^H	26	27	14,3	53,0	0,68	0,0025
17 ^H	26	29	15,7	54,1	0,75	0,0026
18 ^H	26	28,5	15,6	54,7	0,72	0,0025

TABLEAU XIV : Concentrations de chlorures et de fluorures dans la lagune Ebrié
Section P. 22 décembre 1984.



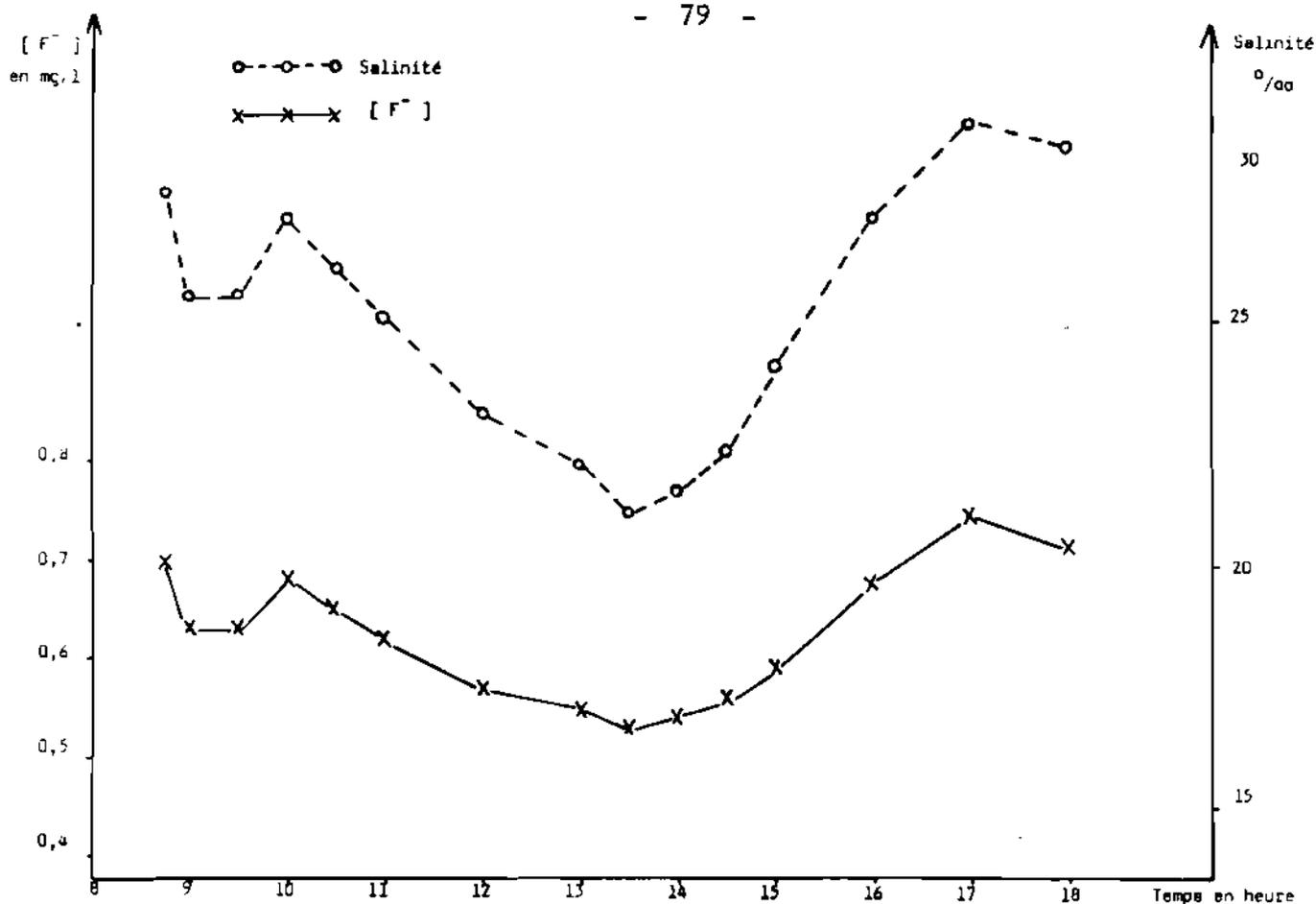


FIGURE 15 : Mesures de Fluorures dans la lagune Ebrée - Section P - 22 Décembre 1984.

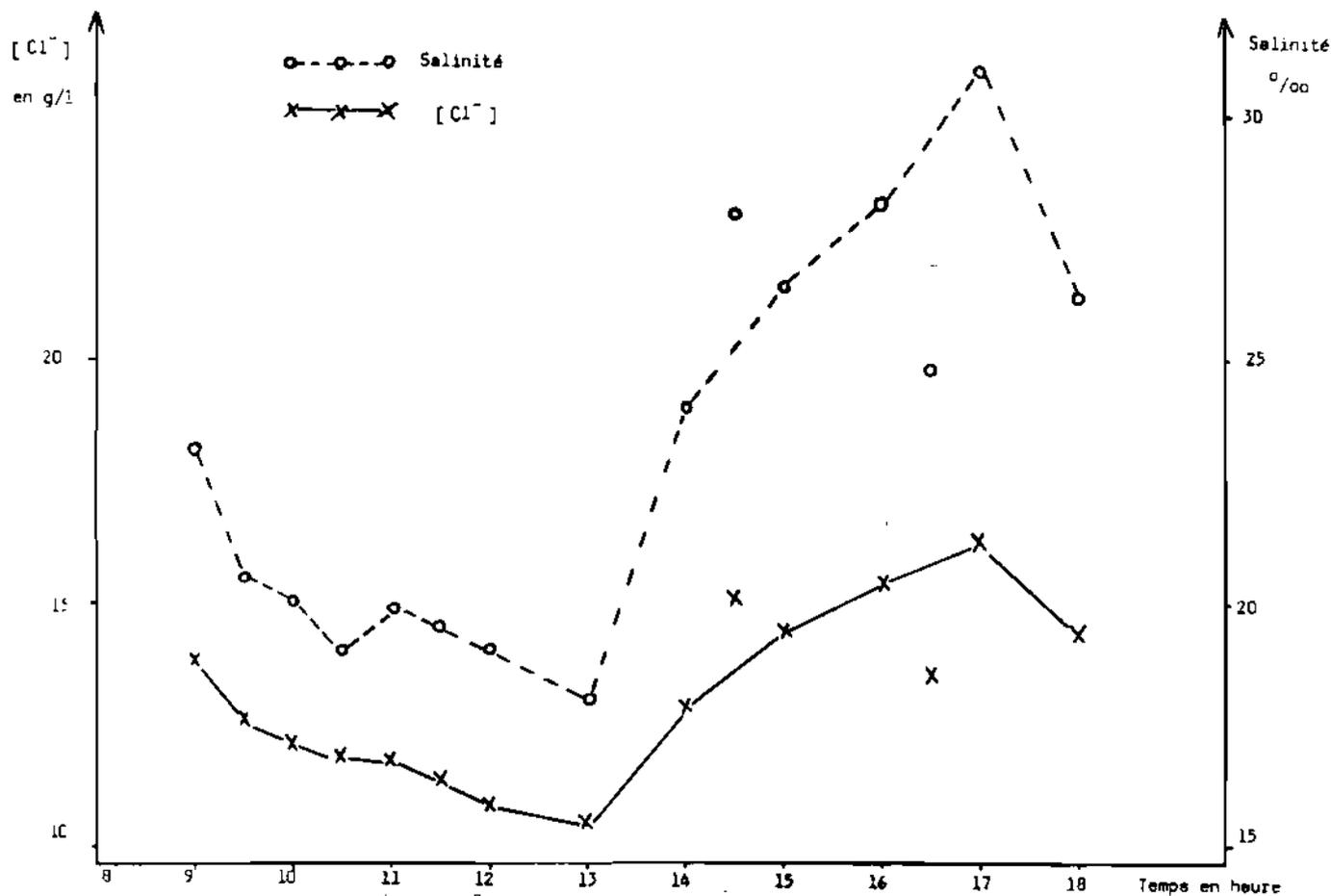


FIGURE 16a : Mesures de chlorures dans la lagune Ebrée - Section P - 20 Décembre 1984

D'après RODIER (73), la teneur en ions chlorure est inférieure à 50 mg/l dans les eaux naturelles. La concentration de ces mêmes ions dans les eaux souterraines est généralement estimée à 10 mg/l à 20 mg/l, mais elle peut atteindre 100 mg/l et plus au contact de formations géologiques contenant cet élément (76). L'infiltration des eaux salées dans les nappes souterraines peut également être à l'origine d'une élévation de la concentration en chlorures.

En milieu lagunaire, les chlorures ont été déterminés par potentiométrie (cf tableaux X, XI, XII, XIII, XIV) et par fluorescence X (tableaux XV et XVI). Les résultats obtenus montrent que les valeurs sont comprises entre 9 et 16 g/l et sont inférieures à celle de l'eau de mer qui est de l'ordre de 19 g/l (73). Cette observation s'explique par le caractère saumâtre des eaux de la lagune Ebrié (10, 11).

Les mesures de chlorinité faites par potentiométrie pendant trois jours successifs dans la section P, montrent que les courbes représentant les variations de concentrations en chlorures en fonction du temps sont également en phase avec celles des salinités correspondantes (figures 16a, 16b et 16c).

Dans la section M, les concentrations obtenues à deux profondeurs (4 m et 8 m) par potentiométrie (figure 17) et par fluorescence X (figure 18) ne permettent pas de conclure à une stratification nette dans cette section. Cependant, une étude réalisée par le laboratoire des Eaux de la Direction de l'Environnement Industriel en 1982, sur les paramètres physico-chimiques de la lagune Ebrié, dans le secteur compris entre le Pont HOUPHQUET et le Pont DE GAULLE, a montré l'existence d'une stratification verticale de la concentration en sels (77).

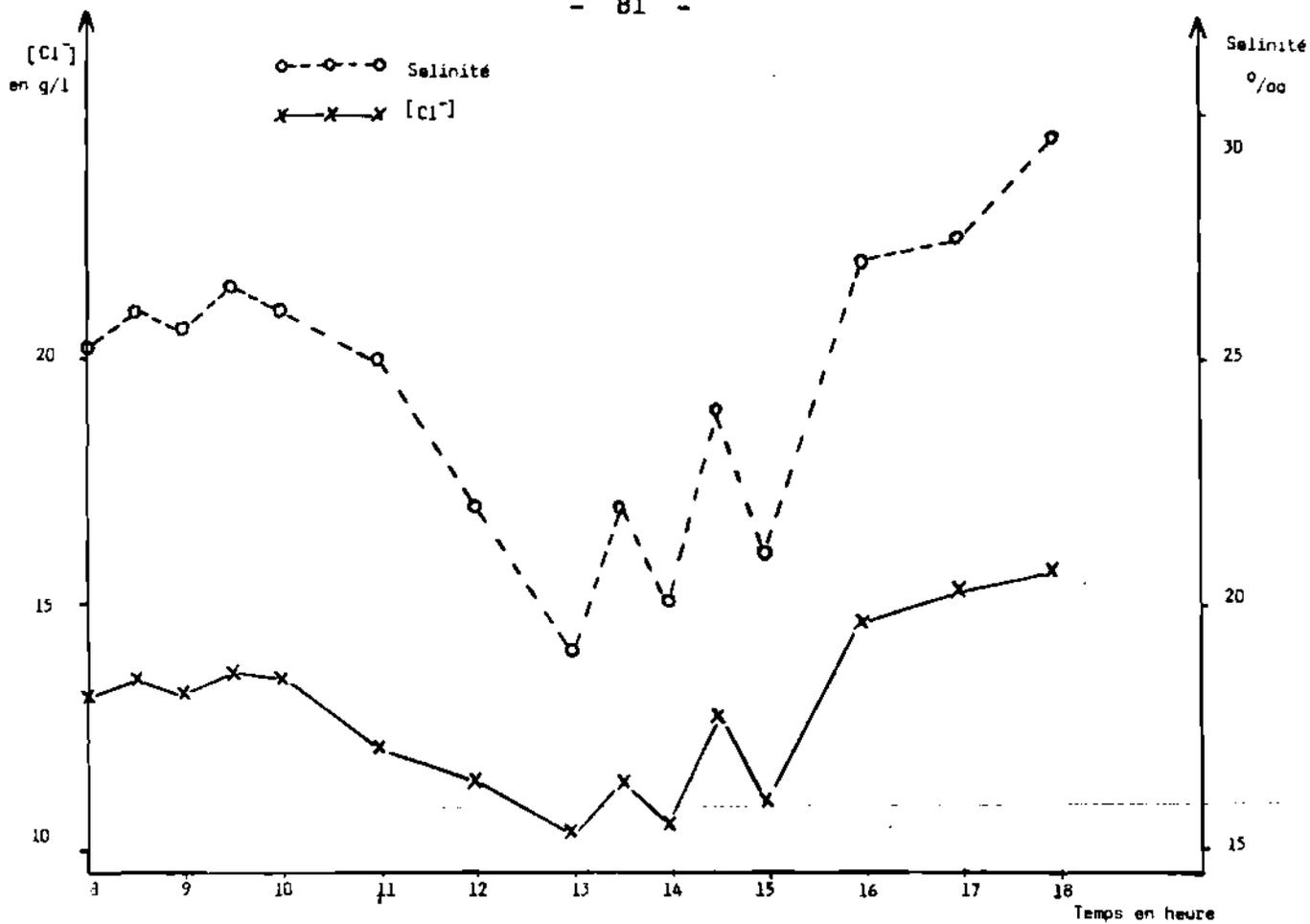


FIGURE 16b : Mesures de chlorures dans la lagune Ebrié - Section P - 21 Décembre 1984.

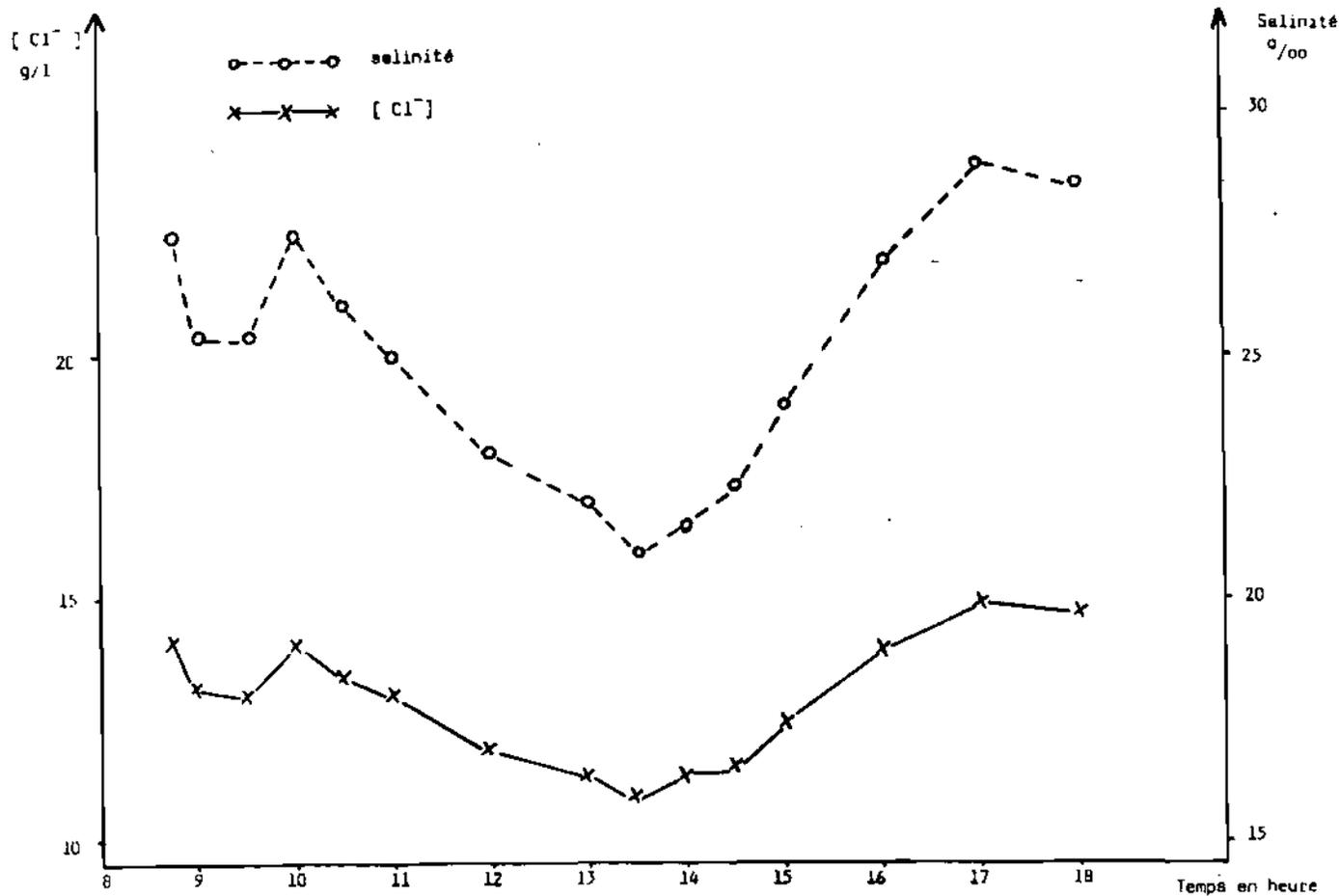


FIGURE 16c : Mesures de chlorures dans la lagune Ebrié - Section P - 22 Décembre 1984

Heures de prélèvement	Salinités ‰	Concentrations en chlorures				Concentrations en bromures			
		[Cl ⁻] g/l 4m	[Cl ⁻] salinité % 4m	[Cl ⁻] g/l 8m	[Cl ⁻] Salinité % 8m	[Br ⁻] mg/l 4m	[Br ⁻] salinité % 4m	[Br ⁻] mg/l 8m	[Br ⁻] salinité % 8m
10 ^H 35	8	9,1	---	---	---	37,8	---	---	---
10 ^H 50	12,5	---	---	10,3	---	---	---	42,2	---
10 ^H 57		9,6	---	---	---	35,8	---	---	---
11 ^H 05	14,5	---	---	10,8	74,5	---	---	42,7	---
11 ^H 11	16,7	9,3	55,7	---	---	36	0,22	---	---
11 ^H 35	17,5	9,1	52,0	11,2	64,0	37,8	0,02	43,2	0,25
12 ^H 05	19,0	9,8	51,6	11,1	58,4	38,8	0,20	41,6	0,22
12 ^H 35	16,8	9,9	58,9	---	---	39,2	0,23	---	---
13 ^H 05	19,8	10,5	53,0	10,8	54,5	41,6	0,21	43,2	0,22
13 ^H 35	20,1	---	---	11,0	54,7	---	---	40,6	0,20
14 ^H 05	20,4	12,0	58,8	11,3	55,4	39	0,19	43,6	0,21
14 ^H 45	20,7	10,8	52,2	12,3	59,4	40,7	0,20	43,8	0,21
15 ^H 05	20,9	12,2	58,4	11,8	55,5	44,8	0,21	44,2	0,21

TABLEAU XV : Concentrations de chlorures et de bromures dans la lagune Ebrié.
Section M. 20 janvier 1984 (Fluorescence X).

Heures de prélèvement	Concentrations en chlorures g/l	Concentrations en bromures mg/l
10 ^H 45	12,6	43,2
11 ^H 00	14,1	44,6
11 ^H 45	13,8	---
12 ^H 00	12,6	43,8
12 ^H 15	--	--
12 ^H 30	13,4	45,3
12 ^H 45	---	46,0
13 ^H 00	14,4	---
13 ^H 15	---	46,8
13 ^H 30	13,5	---
13 ^H 45	14,5	47,3
14 ^H 00	14,0	---
14 ^H 15	--	47,4
14 ^H 30	14,8	46,4
14 ^H 45	---	---
16 ^H	---	49,2
16 ^H 15	16,8	47,5
16 ^H 30	14,5	49,8

TABLEAU XVI : Concentrations de chlorures et de bromures dans la lagune Ebrié.
Section V. 20 janvier 1984 (Fluorescence X).

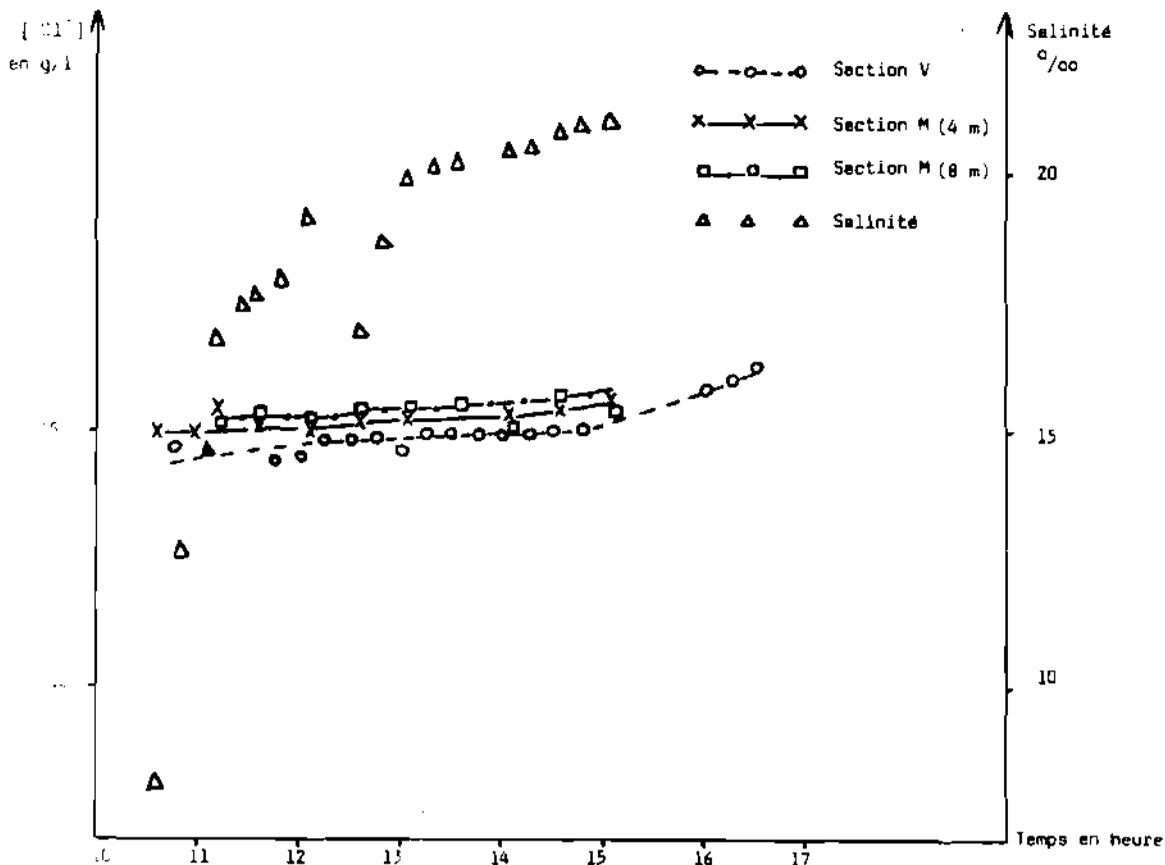


FIGURE 17 : Mesures de chlorures dans la lagune Ebrié - Sections M et V - 20 Janvier 1984

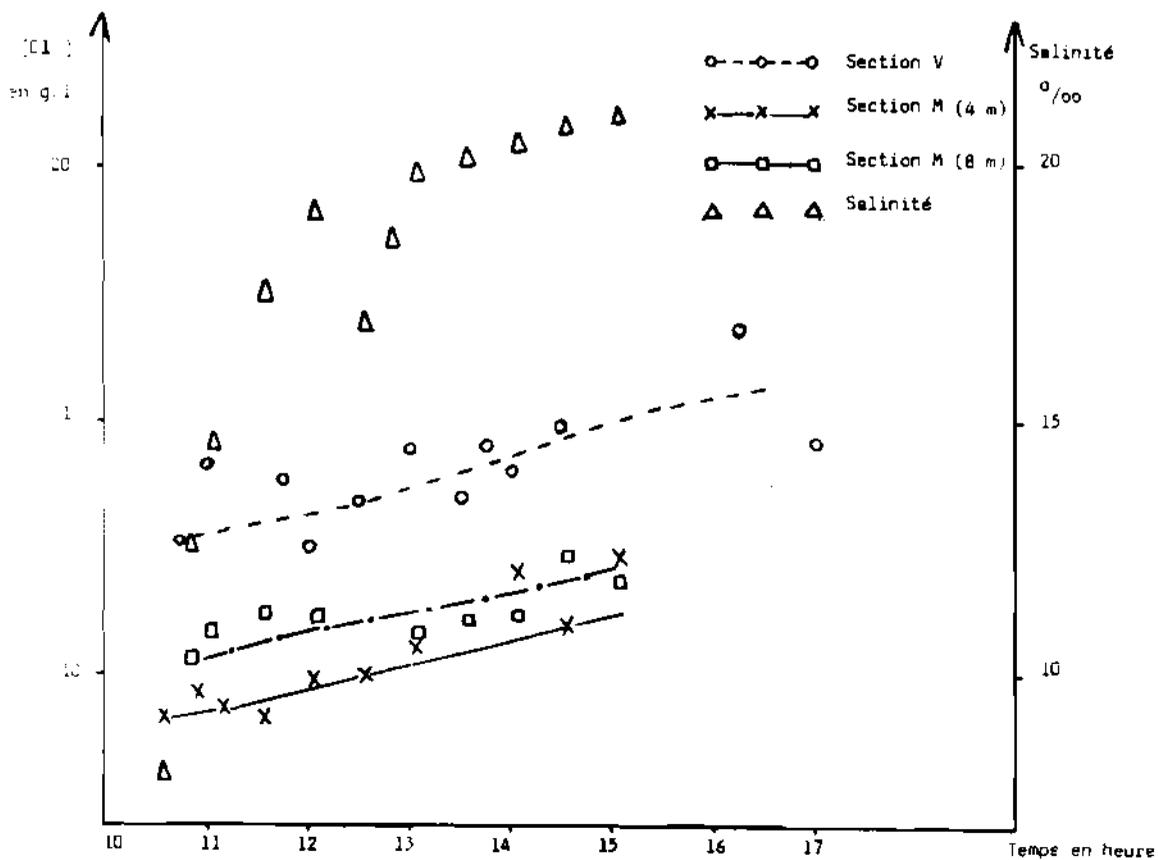


FIGURE 18 : Mesures de chlorures dans la lagune Ebrié - Sections M et V - 20 Janvier 1984

En comparant les teneurs en chlorures obtenues dans la section V à celles trouvées dans la section M par électrodes spécifiques, on note que les valeurs de la section V sont légèrement inférieures à celles de la section M (cf figure 17), alors qu'on s'attendait à une variation dans le sens contraire. On remarque néanmoins que l'ordre de grandeur reste le même. Cette anomalie peut s'expliquer en cette section M par la présence d'ions interférents gênant le bon fonctionnement de l'électrode.

Pris individuellement, ces ions interférents sont en faible quantité si bien que leur influence sur la détermination des chlorures peut être considérée comme négligeable (exemple : bromures environ 40 mg/l, nitrates 0,11 à 0,85 mg/l). La somme de ces ions interférents devient significative, et leur effet est augmenter apparemment la concentration en chlorures mesurée. L'électrode répond à ces ions interférents comme si c'était des chlorures. Cette situation peut se comprendre facilement quand on sait que la section V est un milieu complexe, reconnu pour être l'endroit le plus pollué de la lagune Ebrié, en raison de la proximité des industries et de l'enclavement gênant la circulation des eaux (7).

De tels phénomènes ne s'observent pas en fluorescence X où l'analyse montre bien les teneurs en chlorures dans la baie de Biétri, inférieures à celles trouvées sous le pont de Vridi (cf figure 18).

En comparant les résultats obtenus en fluorescence X à ceux trouvés par potentiométrie pour la section V, on remarque une bonne corrélation (figure 19). En effet, si on se rappelle qu'en fluorescence X, la précision obtenue sur la détermination des surfaces (chapitre II paragraphe II.5) est de l'ordre de 5 % pour les pics intenses et de 10 % à 30 % pour les pics faibles,

.../...

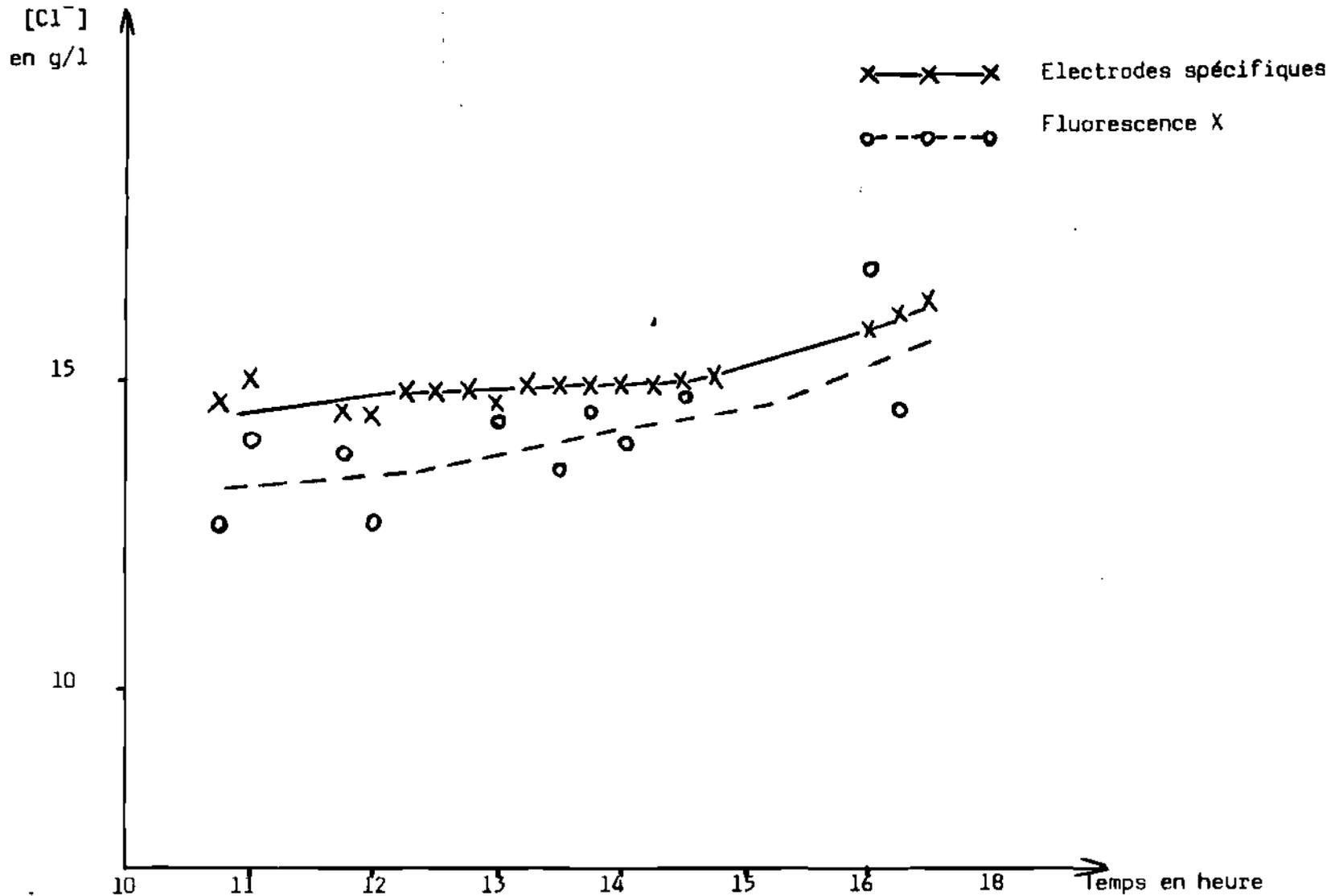


FIGURE 19 : Comparaison entre les mesures de chlorures obtenues par fluorescence et celles trouvées par potentiométrie - Section V - 20 Janvier 1984.

on comprend alors que les concentrations calculées, après soustraction du fond continu, soient soumises à des fluctuations, surtout avec l'utilisation de sources de rayons X. On observe qu'il y a un bon accord entre les résultats expérimentaux obtenus par les deux méthodes, l'écart est de l'ordre de 8 %, ce qui est correct.

Sur les figures 20a et 20b, sont représentés deux spectres relatifs au même échantillon d'eau de lagune, l'un obtenu avec la source de ^{55}Fe et l'autre avec la source de ^{109}Cd , après soustraction du fond continu. On peut y observer les pics correspondant aux différents éléments (Cl, Br, Fe ...).

Les chlorures sont reconnus pour être des agents très corrosifs, leurs actions sur les métaux ou alliages ont souvent été étudiées (24). En tenant compte des concentrations élevées des chlorures trouvées dans la lagune Ebrié, on devrait craindre la corrosion des ouvrages en béton armé ou en métaux réalisés sur ce milieu.

Les phénomènes de corrosion par les eaux de forage seront sans doute peu fréquents en raison des teneurs relativement faibles en chlorures. Cependant, dans certaines conditions physicochimiques particulières, il pourrait avoir une attaque des installations métalliques par ces eaux.

III - 3. Bromures

Les concentrations des bromures ont été déterminées par la technique de la fluorescence X. Les mesures faites sur les eaux de forage n'ont pas révélé la présence de bromures.

En milieu lagunaire, les teneurs de ces ions ont été mesurées pour les sections M et V (cf tableaux XV et XVI). La figure 21 montre que les valeurs obtenues dans la section M sont inférieures à celles trouvées dans la section V, ce qui va dans le même sens que les résultats obtenus pour les chlorures par fluorescence X. Les concentrations déterminées sont comprises entre 30 mg/l et 50 mg/l et inférieures à celle de l'eau de mer (65 mg/l) (53).

Intensité
cps/é

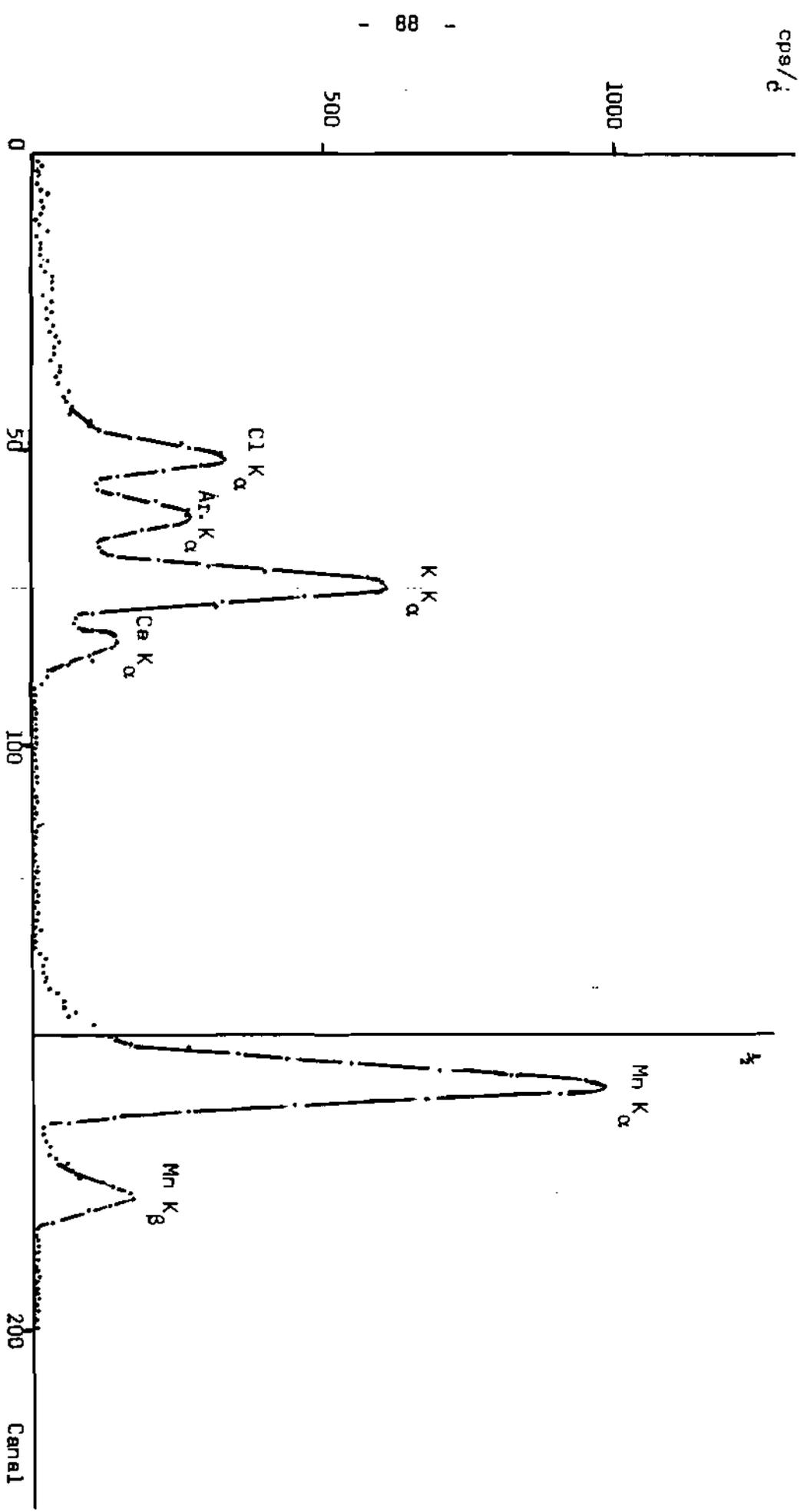
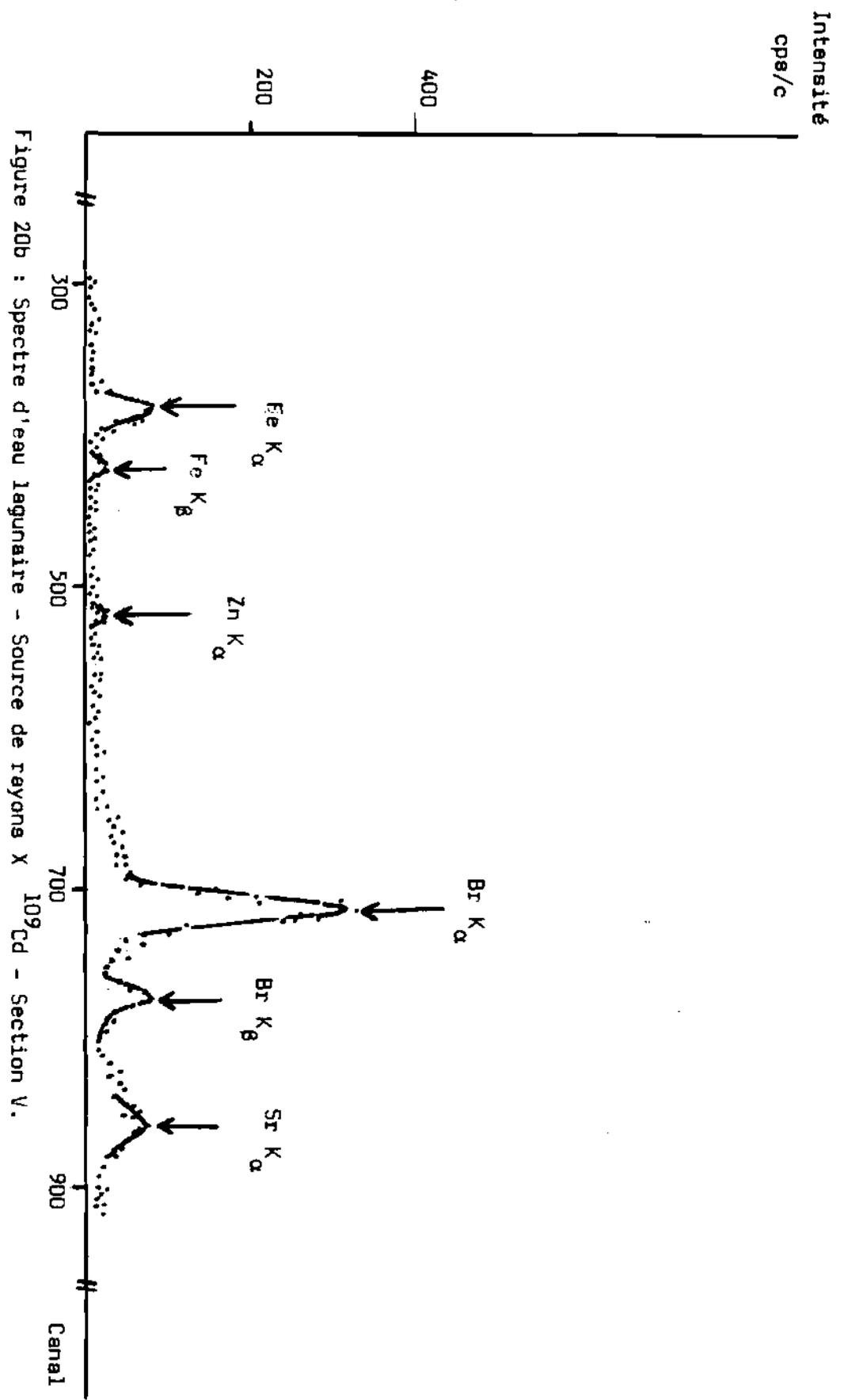


Figure 20a : Spectre d'eau lagunaire avec dopant K - Source de rayons X ^{55}Fe - Section V.



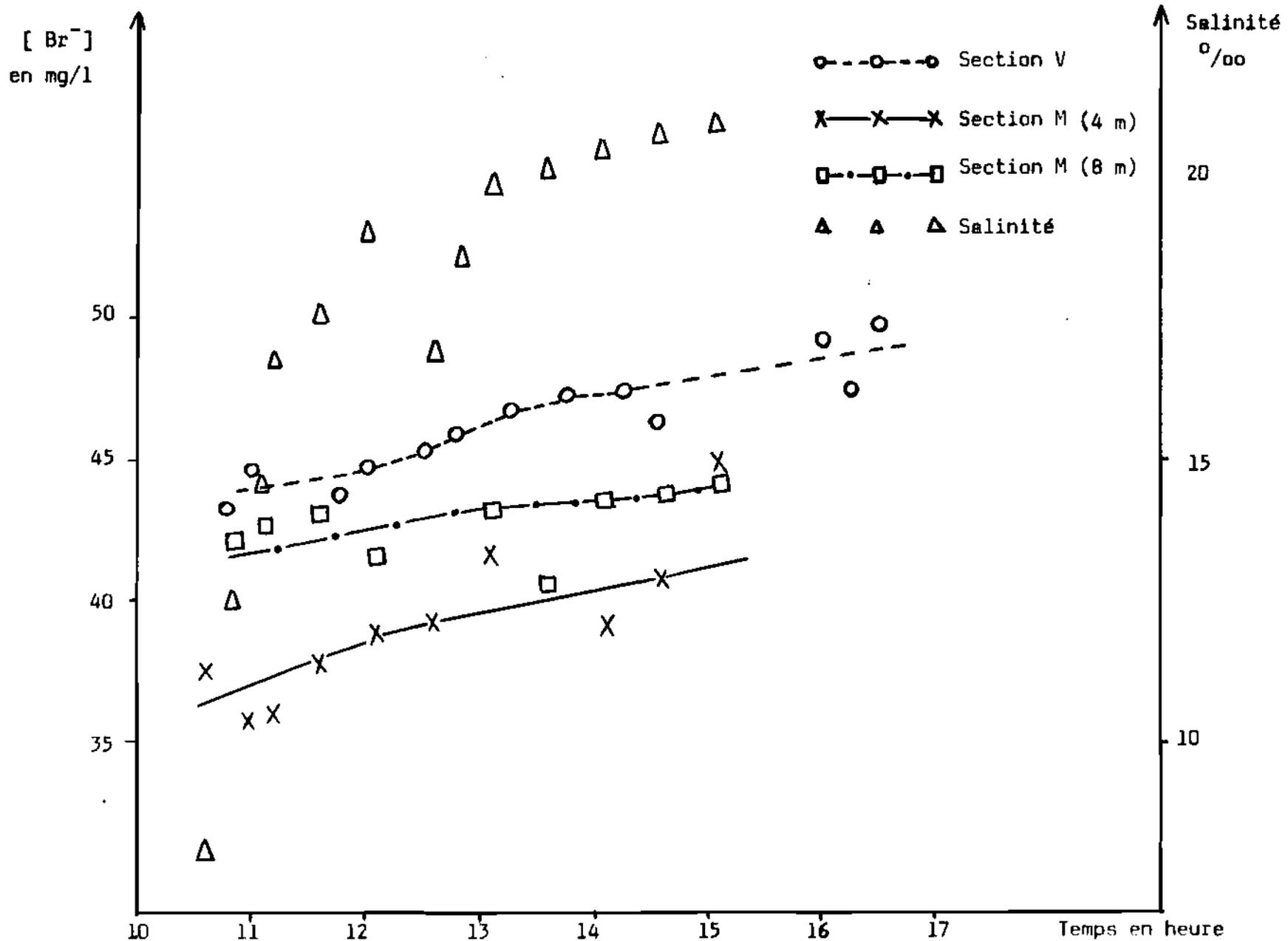


FIGURE 21 : Mesures de bromures dans la lagune Ebrié - Sections M et V - 20 janvier 1984

IV - DETERMINATION DES RAPPORTS $\frac{[\text{Fluorures}]}{\text{Salinité}}$, $\frac{[\text{Chlorures}]}{\text{Salinité}}$
 $\frac{[\text{Bromures}]}{\text{Salinité}}$ PAR SECTION ET EN FONCTION DU TEMPS.

Compte tenu de la position particulière de la Lagune Ebrié (ouverture sur la mer par le Canal de Vridi) et par suite des sections M, V et P, l'abondance d'éléments comme les chlorures, est essentiellement due à la proximité de la mer. Les rapports entre les concentrations des éléments étudiés et les salinités correspondantes devraient fournir des renseignements sur la dilution de ces éléments dans la lagune.

Pour les fluorures, les rapports $\frac{[\text{Fluorures}]}{\text{Salinité}}$ obtenus dans les sections M et P et représentés sur la figure 22 montrent que les valeurs trouvées sont de l'ordre de 0,0026 % et faibles par rapport à celles calculées à partir des concentrations trouvées dans la littérature pour l'eau de mer (73) soient 0,0037 % à 0,0040 %.

Néanmoins, l'ordre de grandeur est maintenu. A ce niveau plusieurs hypothèses peuvent être émises :

- 1°) Le fluor étant en faible quantité par rapport aux autres éléments, la détermination est entachée d'erreur.
- 2°) Les ions fluorure seraient consommés par les éléments naturels se trouvant dans la lagune. Il y aurait donc un nouvel équilibre des fluorures dans ce milieu. Ou bien la consommation des F^- serait due à des composés de rejet des eaux industrielles, auquel cas la détermination des concentrations de ces ions pourrait être un indicateur de pollution.
- 3°) Le décomplexant ajouté lors du dosage n'est pas assez efficace pour libérer la totalité des ions fluorure dans le milieu lagunaire.

.../...

$\frac{[F^-]}{\text{salinité}} \times 10^{-2}$
%

- 92 -

○ ○ ○ 20 Décembre 1984
 × × × 21 Décembre 1984
 △ △ △ 22 Décembre 1984

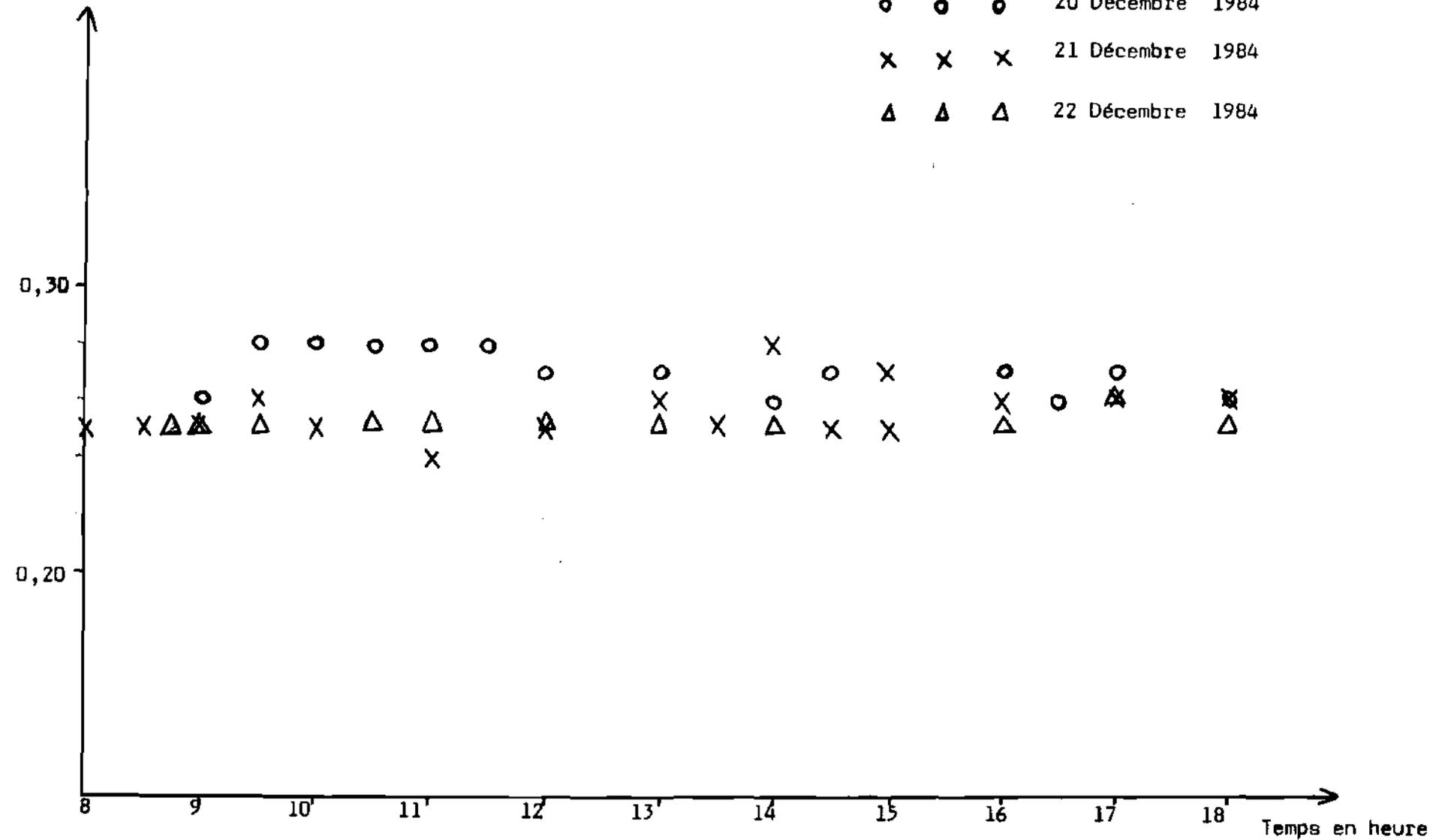


FIGURE 22 : Rapports $\frac{[F^-]}{\text{Salinité}}$ dans la lagune Ebrié - Section P.

Nous avons calculé également les rapports entre les concentrations en chlorures mesurées par potentiométrie et les salinités correspondantes dans la section P. Les résultats représentés sur la figure 23 montrent qu'on peut raisonner sur un rapport moyen de 53 %. Cette valeur est en accord avec celle trouvée par certains auteurs dans la littérature pour l'eau de mer : 55 % (78) et 54 % (rapport calculé à partir des concentrations de (73)), l'erreur relative est de l'ordre de 4 %. En effet, en comparant les salinités mesurées "in situ" au moyen d'un conductimètre - salinomètre YSI (79) à celles calculées par la formule (78) :

$$S = 0,0030 + 1,8050 [Cl^-]$$

à partir des concentrations en chlorures mesurées, on trouve une bonne corrélation (tableau XVII et figure 24).

Par fluorescence X, les mêmes rapports faits dans la section M (figure 25) donnent une valeur moyenne de 55 %, ce qui est en bon accord avec la littérature.

Les rapports $\frac{[\text{Bromures}]}{\text{Salinité}}$ entre les concentrations en bromures déterminées par fluorescence X et les salinités correspondantes sont représentés sur la figure 26. On note que le rapport moyen est de l'ordre de 0,21 %, cette valeur est légèrement supérieure à celle existant dans la littérature pour l'eau de mer 0,19 % (58). L'erreur relative commise est de 10,5 %, ce qui est acceptable.

Les rapports $\frac{[Cl^-]}{\text{Salinité}}$ et $\frac{[Br^-]}{\text{Salinité}}$ dans la lagune Ebrié sont donc comparables à ceux de l'eau de mer. Cela confirme le fait que les éléments apportés par les fonds marins dans la lagune y diffusent et subissent une dilution plus ou moins importante au contact des eaux continentales (11).

.../...

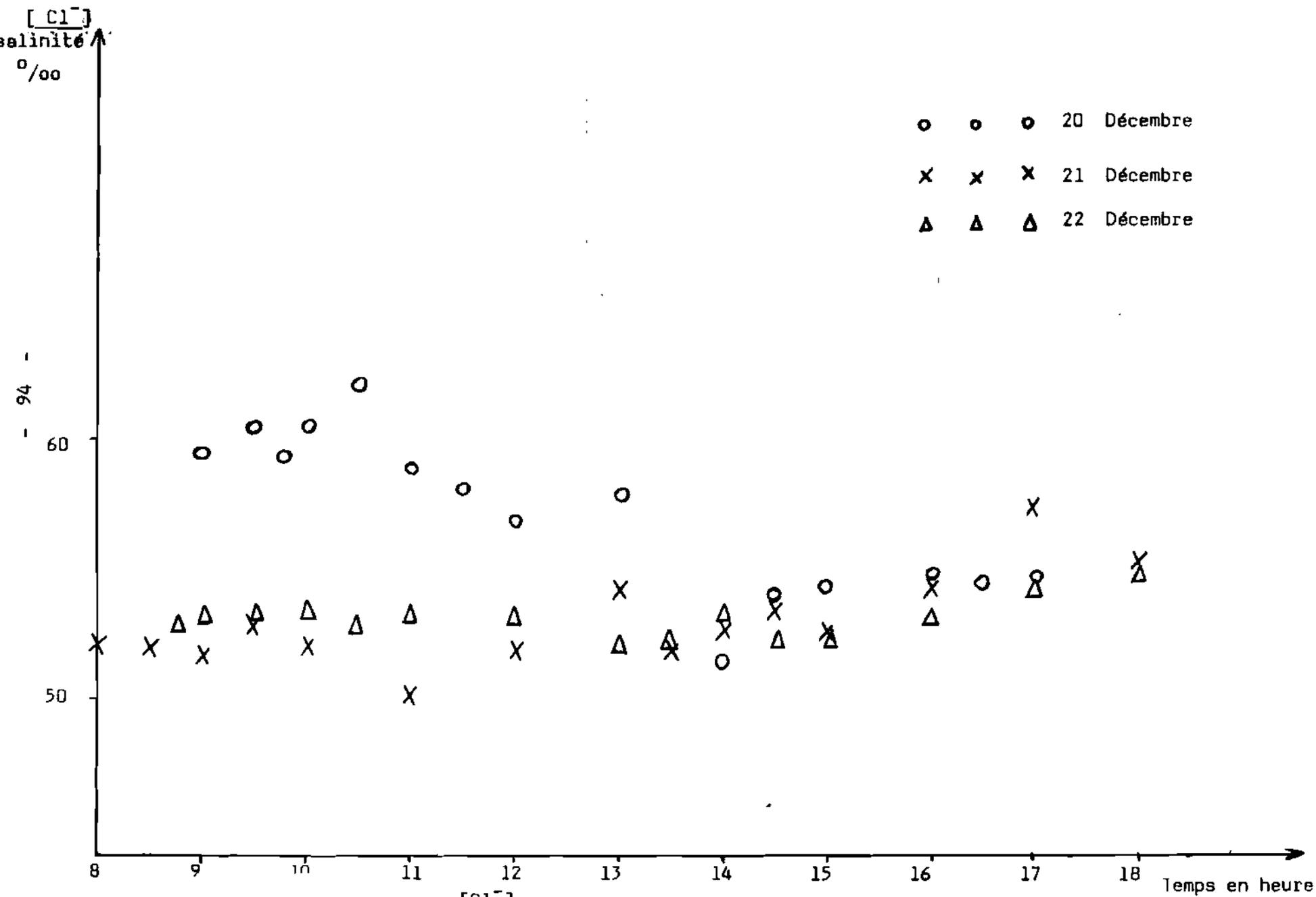


FIGURE 23 : Rapports $\frac{[Cl^-]}{\text{salinité}}$ dans la lagune Ebrié - Section P.

Heures de prélèvement	20 / 12 / 84		21 / 12 / 84		22 / 12 / 84	
	Salinités YSI ‰	Salinités * ‰	Salinités YSI ‰	Salinités * ‰	Salinités YSI ‰	Salinités * ‰
8 ^H	--		25,2	23,7		
8 ^H 30	--		26	24,4		
8 ^H 45	--		--		27,5	26,2
9 ^H	23,2	24,9	25,6	23,9	25,4	24,4
9 ^H 30	20,5	22,8	26,5	25,3	25,4	24,4
10 ^H	20	21,9	26	24,4	27	26,0
10 ^H 30	19	21,3	--		26	24,8
11 ^H	19,9	21,1	25	22,6	25	24,0
11 ^H 30	19,5	20,4	--		--	--
12 ^H	19	19,5	22	20,6	23	22,1
13 ^H	18	18,8	19	18,6	22	20,6
13 ^H 30	--	--	22	20,6	21	19,7
14 ^H	24	22,2	20	19,0	21,5	20,6
14 ^H 30	28	27,3	24	23,1	22,3	21,0
15 ^H	26,5	26,0	21	19,9	24	22,6
16 ^H	28,2	27,8	27	26,4	27	25,8
16 ^H 30	24,8	24,4	---		---	
17 ^H	31	30,5	27,5	28,5	29	28,3
18 ^H	26,2	26,0	29,6	29,5	28,5	28,6

$$* S = 0,030 + 1,8050 [Cl^-]$$

TABLERAU XVII : Valeurs de salinité mesurées in situ et valeurs calculées à partir des concentrations en chlorures mesurées dans la section P, les 20, 21, et 22 décembre 1984.

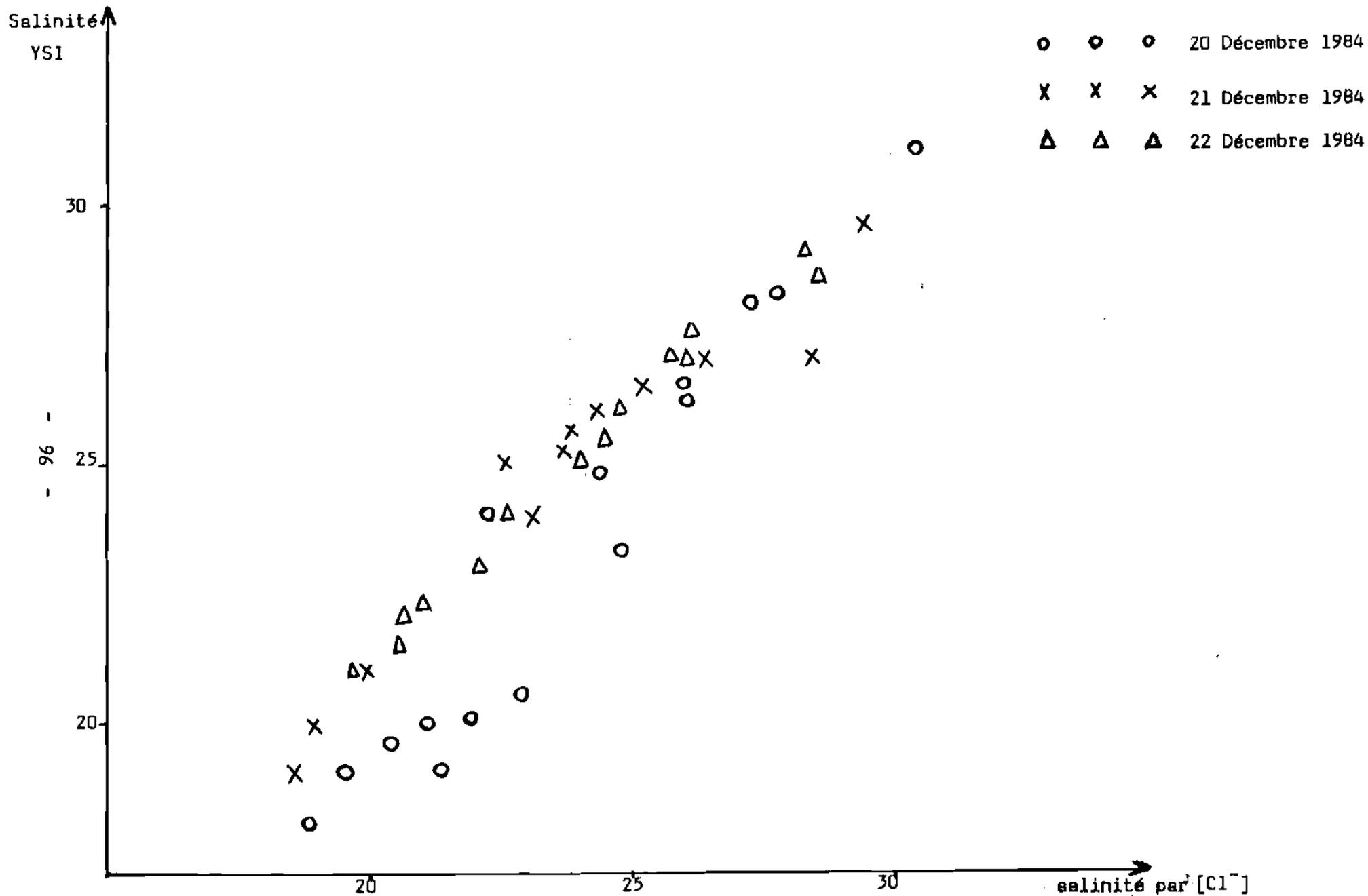


FIGURE 24 : Corrélation entre les salinités mesurées (YSI) et celles calculées à partir de $[Cl^-]$ - Section P.

$\frac{[Cl^-]}{\text{Salinité}}$
%

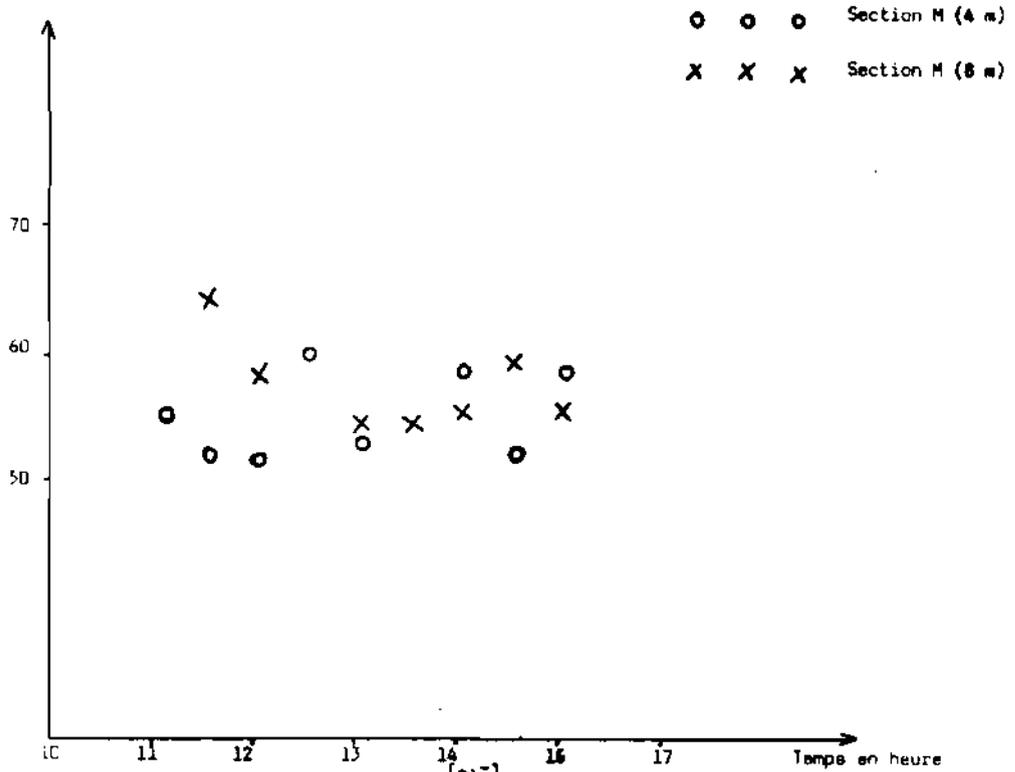


FIGURE 25 : Rapports $\frac{[Cl^-]}{\text{salinité}}$ dans la lagune Ebrié - section M.

$\frac{[Br^-]}{\text{salinité}}$
%

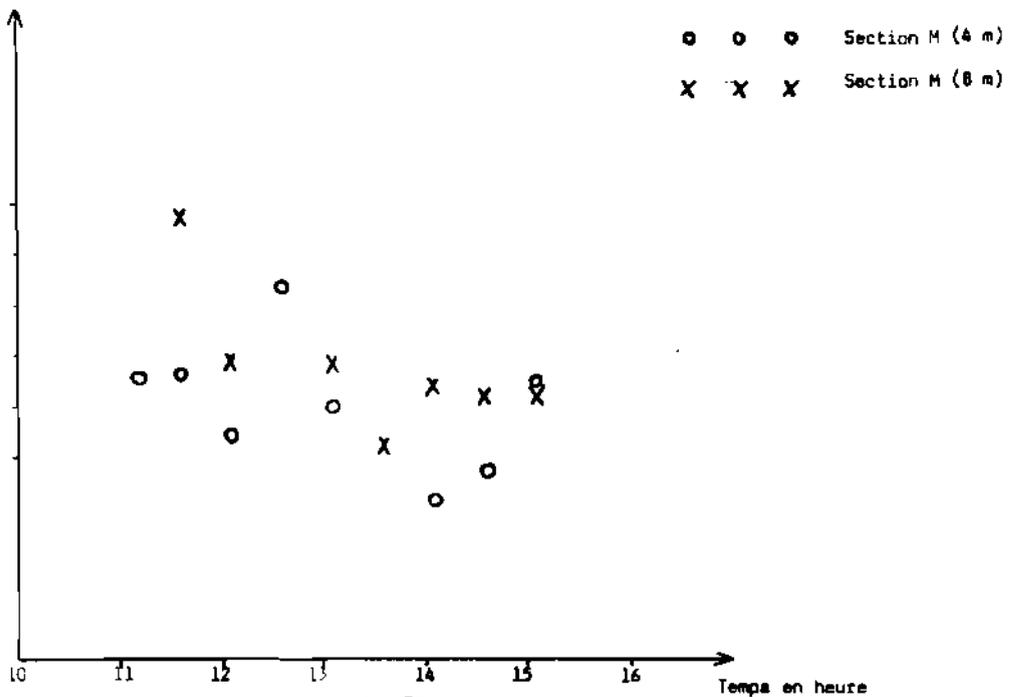


FIGURE 26 : Rapports $\frac{[Br^-]}{\text{salinité}}$ dans la lagune Ebrié - section M.

V - EVOLUTION DES CONCENTRATIONS EN FONCTION DE LA MAREE.

Sur la figure 27, nous avons représenté les courbes de marée pour trois jours successifs au Quai Nord (données recueillies au service hydrographique du port (80)). Les courbes représentant la variation des concentrations en fluorures ont été tracées en fonction du temps pour ces trois jours dans la section P (figure 28). Sur ces figures, on observe le même décalage horaire entre les courbes de marée d'une part et entre celles des teneurs en fluorures d'autre part. Par ailleurs, le décalage entre les marégraphes est dû au fait que le mouvement de la marée est périodique, avec une période de $12^{\text{H}} 25'$ (10, 80). On peut donc conclure à une périodicité semi-diurne de la variation des concentrations en fluorures de période $12^{\text{H}} 25'$. La figure 29, représentant les courbes de concentrations en chlorures en fonction du temps pour les trois jours étudiés, montre qu'on peut faire une remarque analogue pour les chlorures.

La périodicité de la marée et celle de la salinité avaient déjà été établies (10, 80). La présente étude a permis de mettre en évidence la périodicité des concentrations des différents éléments étudiés, avec une période égale à celle de la marée.

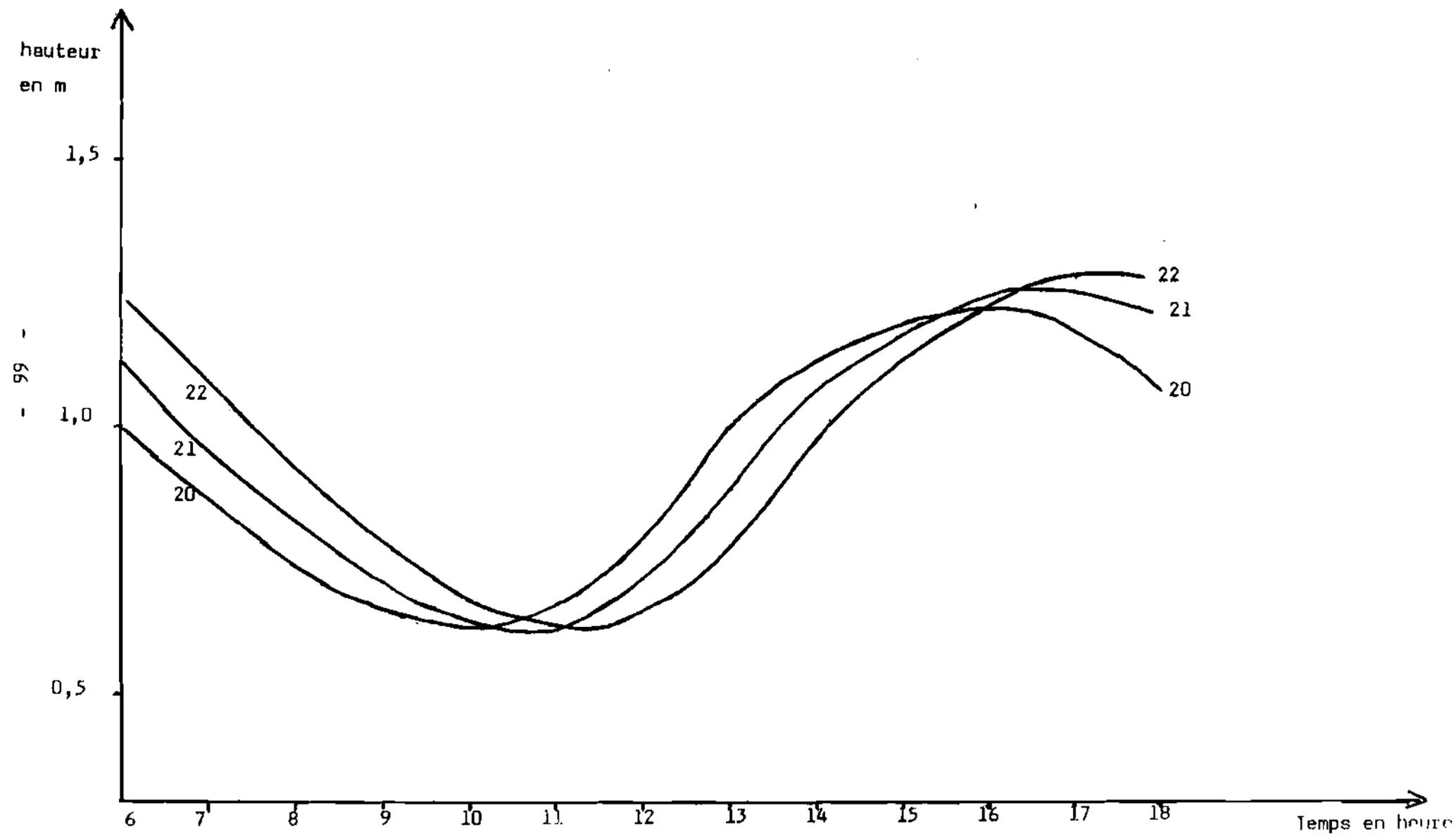


Figure 27 : Courbes de marée au Quai Nord les 20, 21, et 22 Décembre 1984
 (données du service hydrographique du Port Autonome d'Abidjan)

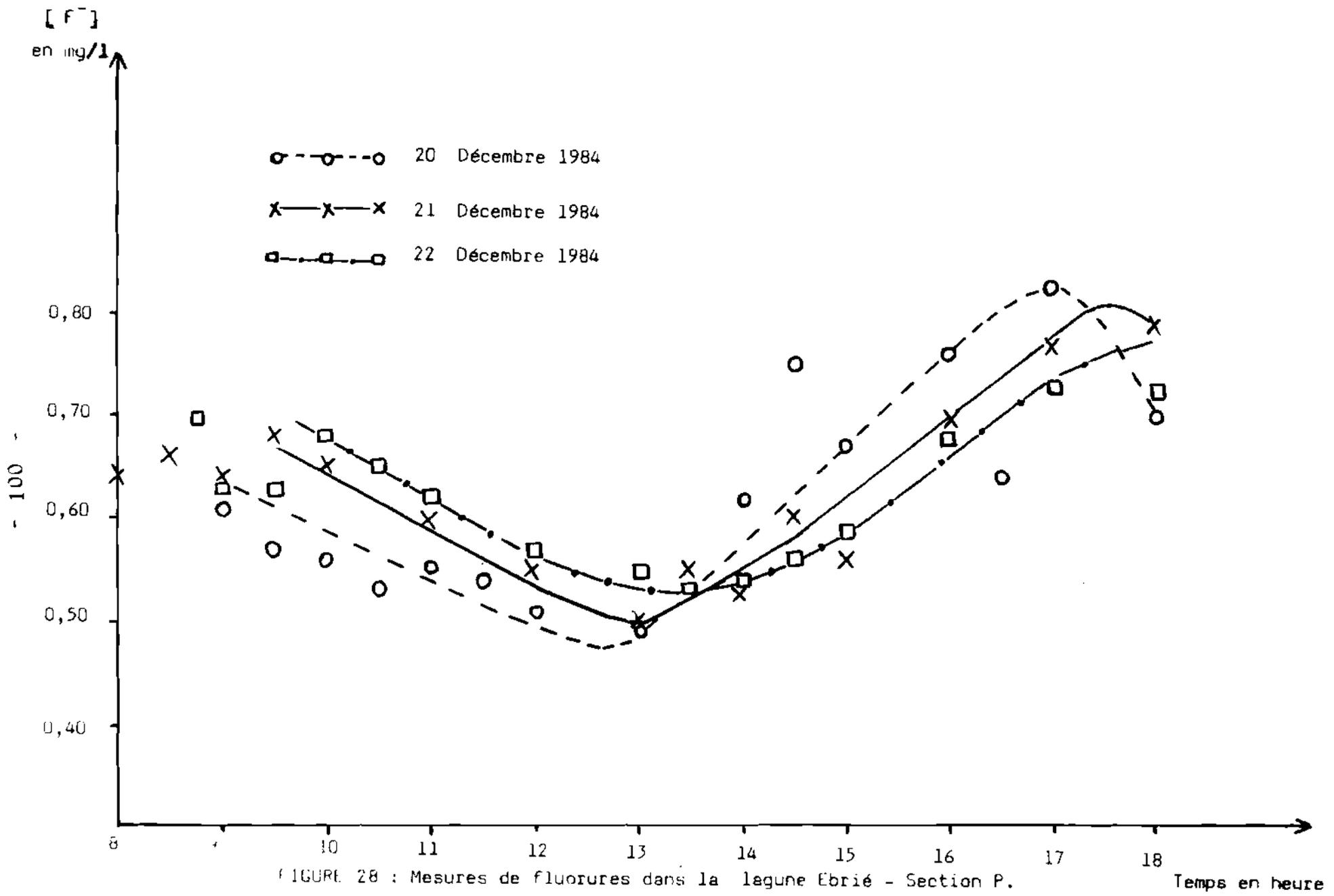


FIGURE 28 : Mesures de fluorures dans la lagune Ebrié - Section P.

[Cl⁻]
en g/l

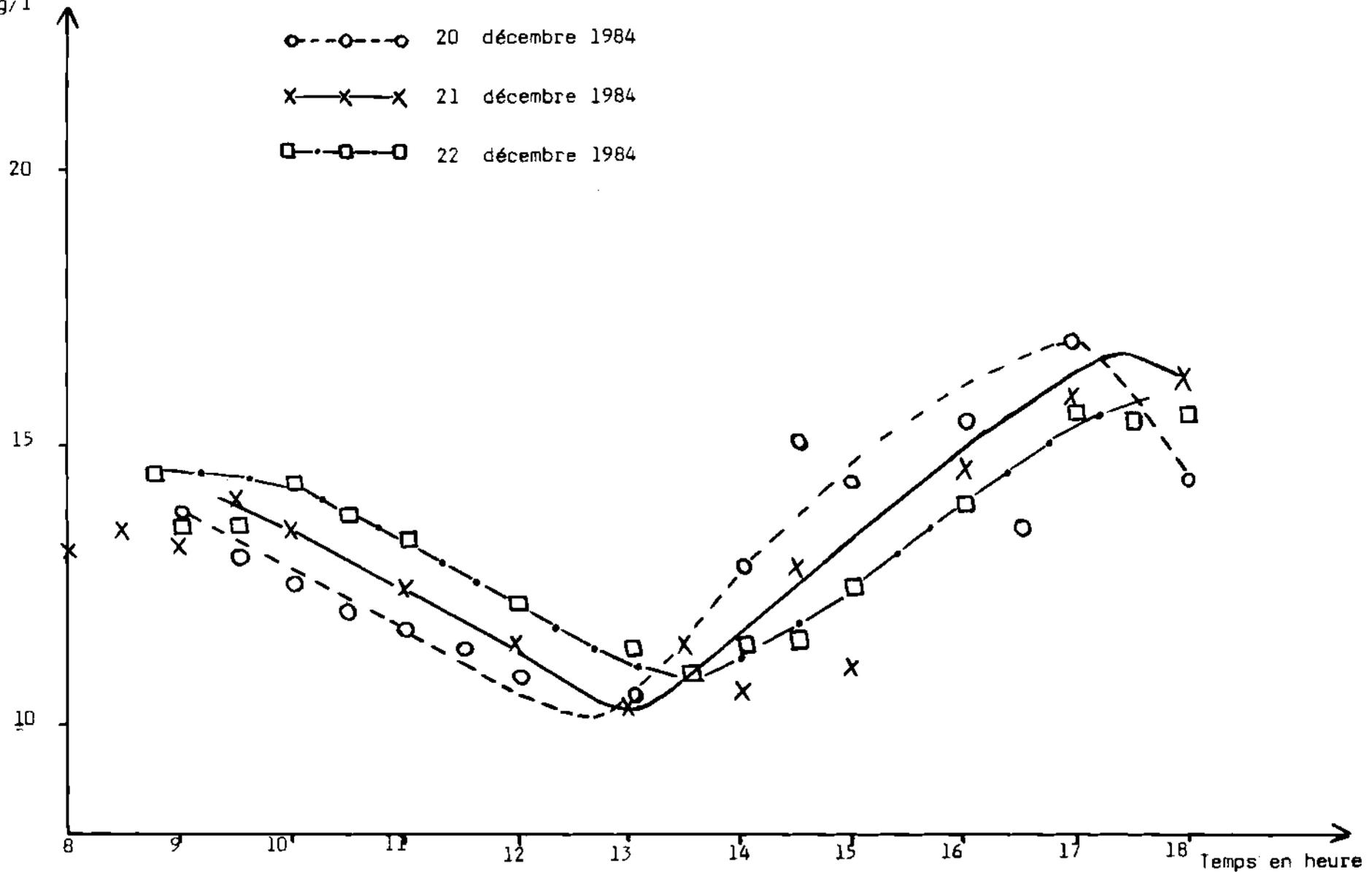


FIGURE 29 : mesures de chlorures dans la lagune Ebrié - section P.

CONCLUSION

Dans cette étude, nous avons déterminé par potentiométrie à électrodes spécifiques et par fluorescence X, les concentrations des fluorures, chlorures et bromures dans des eaux de forage et dans la lagune Ebrié.

Les résultats de l'analyse des échantillons des eaux de forage ont indiqué que les concentrations de fluorures obtenues dans les différentes zones sont généralement en dessous des doses limites de sécurité préconisées (cf. annexe (23)). A l'exception de deux cas où les teneurs sont au dessus de ces limites de sécurité, les eaux de forage analysées pourraient donc être fluorurées. Pour les chlorures, les concentrations peuvent être considérées comme acceptables puisqu'en général elles sont inférieures à la dose maximale admise (200 mg/l (75) à (250 mg/l (23)). Quant aux bromures aucune trace n'a été décelée au cours de nos mesures.

En milieu lagunaire, nous avons obtenu des valeurs de $[F^-]$, $[Cl^-]$ et $[Br^-]$ inférieures à celles de l'eau de mer, traduisant le fait que les éléments apportés par les fonds marins dans la lagune y diffusent. En effet, l'étude des rapports entre les concentrations des éléments et les salinités correspondantes $\frac{[F^-]}{S}$, $\frac{[Cl^-]}{S}$ et $\frac{[Br^-]}{S}$ a confirmé que les chlorures et bromures subissent essentiellement une dilution dans la lagune au contact des eaux continentales. Tandis que pour le fluor, les rapports anormalement faibles obtenus nous font penser qu'il y aurait consommation de cet élément. Si cette consommation est le fait de composés de rejet des eaux industrielles par exemple, la détermination des concentrations de F^- pourrait permettre de détecter un certain type de pollution.

.../...

Les mesures faites sur les eaux de la lagune Ebrié ont mis en évidence une périodicité semi-diurne des variations des concentrations des éléments étudiés en fonction du temps. La période est la même que celle de la marée, soit $12^{\text{h}} 25'$.

Dans ce milieu, les résultats des analyses ont montré une bonne corrélation entre les deux techniques d'analyse que nous avons utilisées. La fluctuation des mesures en fluorescence X serait due aux erreurs commises sur le calcul de la concentration, en relation avec l'utilisation de sources de rayons X. L'emploi d'un générateur de rayons X pourrait permettre la détection des éléments polluants avec plus de rapidité (temps d'exposition très court, 5 mn pour les faibles concentrations) et avec une meilleure précision (le bruit de fond est presque inexistant).

Nous avons noté la complémentarité des deux méthodes :

- la fluorescence X permet d'identifier simultanément plusieurs éléments et de ce fait donne une idée de la composition de l'échantillon à analyser. Toutefois, elle n'est applicable que pour des éléments ayant un numéro atomique supérieur ou égal à 14.
- en potentiométrie la difficulté essentielle provient du fait qu'on ignore à priori la composition de l'échantillon. Cependant, les éléments de numéro atomique inférieur à 14 peuvent être facilement dosés par cette méthode, c'est le cas du fluor.

Cette étude fournit des renseignements utiles sur la qualité des eaux consommées par certaines populations rurales de notre pays. Afin d'avoir une meilleure connaissance de la composition de ces eaux dites potables, des études similaires à celle-ci

.../...

étendues à d'autres régions et à d'autres éléments devraient être entreprises.

En raison des teneurs de chlorures relativement élevées rencontrées dans la lagune Ebrié, on devrait s'attendre à la corrosion des ouvrages en béton armé ou en métaux en contact avec ce milieu saumâtre. Ces phénomènes de corrosion seront peu prononcés avec les eaux forage où les concentrations en chlorures sont faibles.

Dans le cadre des préoccupations du Laboratoire de Chimie-Physique, ce travail devrait nous permettre dans une étape ultérieure de mener des études de corrosion dans la perspective de rechercher une méthode de protection adéquate des installations métalliques.

- B I B L I O G R A P H I E -

- (1) - Banque Mondiale, 1980
La protection de l'environnement dans l'Industrie.
- (2) - Centre de l'Information Economique et Sociale de l'Office
Européen des Nations Unies, 1972
Rapport de la Conférence des Nations Unies sur l'En-
vironnement, Stockholm (Suède) 5-12 Juin.
- (3) - A report on the proceedings of an environmental
chemistry workshop held at the Departement of
Chemistry, University of Ibadan, NIGERIA, 26 March -
3 April, 1978. Under the auspices of UNESCO/ROSTA.
- (4) - Ministère de l'Environnement - Côte d'Ivoire, 1983
Etude de faisabilité - Réseau National d'Observation.
- (5) - PAGES J. et CITEAU ., 1978
La pollution bactérienne de la lagune et de la mer
autour d'Abidjan, Document scientifique du Centre de
Recherches Océanographiques (C.R.O.) Abidjan, 9, N° 1,
p. 43-50.
- (6) - PAGES J. , LEMASSON L. et DUFOUR Ph, 1979
Eléments nutritifs et production primaire dans les
lagunes de Côte d'Ivoire. Cycle annuel ; Archives
Scientifiques C.R.O., Abidjan, 5, N° 1.
- (7) - PAGES J., DUFOUR Ph., LEMASSON L., 1980
Pollution de la zone urbaine de la lagune Ebrié
(Côte d'Ivoire).
Document scientifique C.R.O., Abidjan, XI, N° 2, p. 79-107.

.../...

- (8) - DEBYSER J., 1955
Etude sédimentologique du système lagunaire d'Abidjan (Côte d'Ivoire), Revue de l'Institut Français du Pétrole, 10, N° 5 p. 319 - 34.
- (9) - TASTET J.P., 1974
Environnements sédimentaires et structuraux quaternaires du littoral du Golfe de Guinée. Université d'Abidjan, Département des Sciences de la Terre, série Documentation N° 11.
- (10) - RAMANY BALA P., 1979
Le système lagunaire Ebrié en Côte d'Ivoire : Fonctionnement hydrodynamique et salinité. Thèse de docteur ingénieur I.N.P.Toulouse.
- (11) - DURAND J.R. et CHANTRAINE J. M., 1982
L'environnement climatique des lagunes ivoiriennes. Revue d'Hydrobiologie tropicale, 15, N° 2, p. 85 - 113.
- (12) - LEMASSON L. et al., 1981
Matière organique particulaire et biomasse dans une lagune tropicale. Revue d'Hydrobiologie Tropicale, 14, N° 3, p. 191 - 212.
- (13) - DAGET J. et DURAND J.R., 1969
Etude du peuplement de poissons d'un milieu saumâtre poikilohalin : la baie de Cocody en Côte d'Ivoire, cah. O.R.S.T.O.M., sér. hydrobiol. , 2, N° 2 p. 91 -112.
- (14) - GARCIAS S., 1976
Biologie et dynamique des populations de crevettes en Côte d'Ivoire, Thèse d'Université, Aix Marseille.

- (15) - RANCUREL P., 1971
Les Teredinidae (Mollusques lamelibranches) dans
les lagunes de Côte d'Ivoire, Mém. O.R.S.T.O.M.,
47, p. 1 - 231.
- (16) - ZABI S.G., 1982
Repartition et abondance des espèces de la macrofaune
benthique de la lagune Ebrié (Côte d'Ivoire), Document
scientifique du C.R.O., Abidjan, XIII, N° 1 p. 73 - 96.
- (17) - DUFOUR Ph. et SLEPOUKA M., 1975
L'Oxygène dissous en lagune Ebrié : influences de l'hy-
droclimat et des pollutions, Document scientifique du
C.R.O., Abidjan, VI, N° 2, p. 75 - 118.
- (18) - ZABI S.G., 1982
Les peuplements benthiques lagunaires liés à la pollution
en zone urbaine d'Abidjan (Côte d'Ivoire), oceanologica
Acta, N° SP.
- (19) - RODRIGUEZ M. et RANCHER J., 1983
Les oxydes d'azote dans l'atmosphère d'Abidjan.
Pollution urbaine - Apports Naturels, annales de
l'Université d'Abidjan Sciences série C.
- (20) - KOUASSI E.A., 1982
Contribution à l'étude des composés gazeux de l'azote
en milieu équatorial. Etude de l'acide nitrique,
Rapport de D.E.A.
- (21) - BONI C.K., 1985
Etude Analytique des Chlorures, Sulfates, Phosphates,
Nitrites et Nitrates dans les eaux de la lagunes Ebrié,
Rapport de D.E.A.

- (22) - PESSON P., 1976
La pollution des eaux continentales, Gauthiers - Villars
p. 17 - 19 - 197.
- (23) - FAIR G.M. et GEYER J. M., 1954
Water and Wastewater Engineering, 2, Chap. 19, p. 13 - 19.
- (24) - POURBAIX M., 1975
Leçons en corrosion électrochimique, copyright,
p. 242 - 272.
- (25) - FABRE P. et TRUHAUT R., 1961
Précis de Toxicologie, Sedès, Paris, p. 507 - 516.
- (26) - BOUDENE Cl., 1973
Fluor et enzymes, Médecine et Nutrition, 9, N° 1,
P. 73 - 78.
- (27) - LIECHTENSTEIN S., 1966
The many faces of corrosion, Technical News STR - 3454,
National Bureau of Standards NBS, Washington, D.C.
- (28) - EISENMAN G., 1967
Glass electrodes of Hydrogen and other cations.
Principles and Practice, Marcel Dekker Inc., New-York.
- (29) - DONNAN F.G., 1911
Z. Elektrochem., 17, 572.
- (30) - DONNAN F.G., 1924
Chem. Rev., 1, 73.

.../...

- (31) - WILLIE M.R.J. et PADNOTE H.W., 1950
J. Phys. Chem., 54, 204.
- (32) - GREGOR H.P. et SOLLNER K.J., 1954
J. Phys. Chem., 58, 409.
- (33) - HANANE Z., 1982
Electrodes spécifiques des ions fluorure de conception nouvelle. Thèse de 3ème Cycle. Institut National Polytechnique de Grenoble.
- (34) - KORYTA J., HUNG LE Q. et HOFMANOVA A., 1982
Studia Biophys., 90, 25.
- (35) - OKA S., SIABA ZAZI Y. et TAHARA S., 1981
Anal. Chem., 53, 588.
- (36) - CORFIELD G.C., EBDON L. et ELLIS A.T., 1982
Polym. Sci. Technol., 16, 233.
- (37) - HELFFERICH F.H., 1962
Ion Exchange, New York Mac Graw-Hill, p. 95 - 225.
- (38) - MOODY T. et THOMAS J.D.R., 1971
Selective ion sensitive electrodes, Merrow Publishing Co. Ltd.
- (39) - BUTLER J.N. et HUTSON R., 1970
Anal. Chem., 40, N° 12.
- (40) - SENKYR J. et PETR J., 1981
Anal. Chem. Symp. Ser., 8, 327.

- (41) - ELGQUIST B., 1970
J. Inorg. Nucl. Chem., 32, 937
- (42) - RECHNITZ G.A. et HSEU T.M., 1969
Anal. Chem., 41, 111.
- (43) - Newsletters, 1970
Specific electrodes technology ORION Research
incorporated, II, N° 3 et 4.
- (44) - PLANT S.B. et Mc CARRON D.A., 1982
Clin. Chem. 28, 1362.
- (45) - KOUPPARIS M.A., DIAMANDIS E.P. et MALMSTADT H.V., 1982
Clin. Chem., 28, 2149.
- (46) - VIGOUREUX S. 1982
Z. Wasser Abwasser Forsch., 15, 29.
- (47) - BEYNON L.L., 1981
Urinary Calculus, Int. Urinary Stone Conf., P. 363.
- (48) - GAWLIK D., GATSCHKE W., BEHNE D. et BRAETTER P., 1981
J. Radioanal. Chem., 61, 313.
- (49) - SOUGANIDIS D.J., ATHANASSOULI T.M.N. et
PAPASTATHOPOULOS D.S., 1981
J. Dent. Res., 60, 103.
- (50) - PHILLIPS K.A. et RIX C.J., 1981
Anal. Chem., 53, 2141.

- (51) - TARASENKD S. Ya., 1982
Izv. Sib. Otd. Akad. Nauk SSSR. Ser. Khim. Nauk,
2, 42.
- (52) - ALEKSANDROVA G.M. et BORISKOVA Zh.L., 1981
Visn. Silskogospod. Nauki, 7, 73.
- (53) - HUGGUG H.F. et EL. SALAM M.H.A., 1981
Egypt. J. Dairy Sci, 9, 81.
- (54) - TROJANDWICZ M., LEWANDOWSKI R. et FRESENIUS Z., 1981
Anal. Chem., 308, 7.
- (55) - NICOLSKY B.P., 1937
Acta physicochim. , URSS, 7, 537
- (56) - BRAGG W.H. et BRAGG W.L., 1913
Reflection of X-Rays by Cristals, Proc. Phys. Soc.
(London) A88, p. 428 - 438.
- (57) - MOSELEY H.G.J., 1913
High Frequency Spectra of Elements, Phil. Mag., 27,
p. 703 - 714.
- (58) - COOLIDGE W.D., 1913
A Powerful Roentgen - Ray Tube with a Pure Electron
Discharge, Phys. Rev. (2) 2, p. 409 - 430.
- (59) - BERTIN E.P., 1970
Principles and Practice of X-Rays Spectrometric
Analysis, Plenum Press.

- (60) - DZUBAY T., 1977
X-Rays Fluorescence Analysis of Environmental samples,
Ann Arbor Science.
- (61) - Rapport interne : Application de la spectrométrie de
Fluorescence X à l'extraction liquide - liquide, labo-
ratoire de Chimie minérale - Centre de Recherches
Nucléaires de Strasbourg. FRANCE.
- (62) - GUILLAUME G., 1984
Rapport AIEA. TA - 2250.
- (63) - BAMBA KONE D., HAXAIRE C., FOURASTE I. et HACHEM A., 1984
Les Cendres Végétales dans la Pratique Médicale Tra-
ditionnelle Africaine, Remèdes des Dermatoses. Communica-
tion présentée au XIX^{ème} Congrès International de Langue
Française des médecins de l'hémisphère Américain,
Cayennelo - 14 Avril.
- (64) - ORION IDN ANALYSER 701 A DIGITAL Instruction Manuel.
- (65) - ORION Instruction Sheet single junction reference
electrode model 90-01.
- (66) - ORION Instruction Sheet double junction reference
electrode model 90-02.
- (67) - ORION Instruction Manual fluoride electrode model 94-09.
- (68) - ORION Instruction Manual Silver ion electrode, sulfide
ion electrode model 94-16.

.../...

- (69) - GARRELS R.M., 1967
Ion - sensitive electrodes and individual ion activity coefficients, extrait de (28), p. 344-361.
- (70) - Instruction Manual "Nuclear Data" ND65.
- (71) - GAVACH C., 1971
Mise au point - Les nouvelles électrodes spécifiques à membrane, Bul. Soc. Chim. de France N° 9 p. 3395-3406.
- (72) - SRINIVASAN K. et RECHNITZ G.A., 1969
Selectivity studies on liquid membrane ion - selective electrodes, Anal. Chem., 41, N° 10 p. 1203 - 1208.
- (73) - RODIER J., 1978
L'analyse de l'eau, Dunod Technique.
- (74) - Index Médical de Vichy, Société des Sciences Médicales de Vichy. Vichy Imprimerie Wallon, 1965.
- (75) - Rapport interne de la Société de traitement des Eaux de Côte d'Ivoire (SODECI), K.K./N.A./N° 413/SDTE, 1980.
- (76) - BREMOND R. et VUICHARD R., 1973
Paramètres de la qualité des eaux. La Documentation Française. Paris.
- (77) - MENEQUAN J., 1983
Rapport d'activité de la Direction du Laboratoire pour l'exercice 1982, N° 482, SODEMI.

.../...

- (78) - DEFANT A., 1961
Physical Oceanography , Pergamon Press, P. 38-40.
- (79) - Instructions for YSI Model 33 and 33 M S-CT meters.
- (80) - Service hydrographique, Port Autonome d'Abidjan.
Enregistrements de marée (non publié).

- A N N E X E -

Les teneurs de fluorures dans l'eau potable sont fonction de la température de l'eau. L'éventail généralement proposé est le suivant :

Intervalles de variation de la moyenne des températures maximales quotidiennes en °C	Concentrations en ions F ⁻ en mg/l		
	limite inférieure	moyenne	limite supérieure
10 - 12	0,9	1,2	1,7
12 - 14	0,8	1,1	1,5
14 - 17	0,8	1,0	1,3
17 - 21	0,7	0,9	1,2
21 - 26	0,7	0,8	1,0
26 - 32	0,6	0,7	0,8

Tableau A : Concentrations de fluorures autorisées et recommandées dans l'eau potable. (23).

Certaines substances ne sont pas toxiques à priori, mais au delà d'une certaine dose elles peuvent avoir des conséquences néfastes sur l'organisme. Par exemple, dans les eaux potables les teneurs des substances suivantes ne doivent pas être supérieures aux valeurs figurant dans le tableau ci-dessous désigné :

.../...

Substances	Concentrations en mg/l
Chlorure	250
Cuivre	1,0
Fer	0,3
Manganèse	0,05
Nitrate	45
Sulfate	250
Zinc	5,0

Tableau B : Concentrations de quelques éléments autorisées dans l'eau potable. (23)

D'autres substances peuvent être considérées comme des poisons à des concentrations supérieures à celles décrites dans le tableau suivant :

Substances	Concentrations en mg/l
Arsenic	0,05
Barium	1,0
Chrome (hexavalent Cr ⁶⁺)	0,05
Cyanure	0,2
Cadmium	0,01
Plomb	0,05
Sélénium	0,01
Argent	0,05

Tableau C : Doses limites supérieures de quelques substances toxiques présentes dans les eaux potables (23).

Vu et approuvé

Abidjan, le 01 juin 1985

Le Doyen de la Faculté des Sciences



N'DIAYE ALASSANE SALIF

Vu et permis d'imprimer

Abidjan, le 01 juin 1985

Le Recteur de l'Université Nationale
de Côte d'Ivoire



TOURE Bakary