

RAPPORT DE STAGE

Présenté par

Mathieu ARDYNA

Promotion BOMBARD (2004-2006)

**Dosage des métaux dissous dans les matrices salines:
Essais de pré-concentration sur différentes résines échangeuses.**

**INSTITUT NATIONAL DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LA MER
CNAM - Cherbourg**

Pour l'obtention du :
DIPLOME DE TECHNICIEN SUPERIEUR DE A LA MER (DTSM)

Délivré par :
Le Conservatoire national des arts et métiers (CNAM)

Stage placé sous la responsabilité de **Ben Moreton**
Effectué du 23 avril au 31 août, à
Centre IRD BP A5
Promenade R. Laroque
98848 Nouméa (Nouvelle-Calédonie)
Tel (687) 26 08 19

Remerciements

J'adresse les plus sincères remerciements à Ben Moreton, ingénieur de recherche à l'IRD et Jean Michel Fernandez, chargé de recherche en géochimie au centre IRD, pour leur grande disponibilité et leur sympathie. Je tiens à les remercier de nouveau pour les connaissances que j'ai pu acquérir tout au long de mon stage.

Je remercie aussi Jean Pierre Lamoureux, technicien de terrain à l'IRD pour sa disponibilité exceptionnelle et sa gentillesse.

Un grand remerciement pour toute l'unité Camélia, ainsi qu'à Aymeric Jouon, doctorant pour leur bonne humeur et du temps qu'ils m'ont accordé.

Merci également à Philippe Gérard et Alain Belhandouz, technicien en chimie marine pour leur aide.

Sommaire

I) Introduction	5
1.1 Historique et présentation de l'IRD	5
1.1.1 L'IRD dans le monde	5
1.1.2 L'IRD en Nouvelle Calédonie	5
1.1.3 Unité de recherche : CAMELIA	6
1.2 Description de la Nouvelle Calédonie	6
1.2.1 Description géologique et géographique	6
1.2.2 L'exploitation minière en Nouvelle Calédonie	8
1.3 Objectif du stage	9
1.4 Brève étude bibliographique sur le chrome, manganèse et le fer	10
II) Matériels et méthodes	12
2.1 Travail sur le terrain	12
2.1.1 Station de prélèvement	12
2.1.2 Matériels de prélèvement	13
2.2 Travail en laboratoire	16
2.2.1 Préparation du matériel, conservation et stockage des solutions	16
2.2.2 Présentation des résines	17
2.2.3 Protocole de préconcentration et d'élution	21
2.3 ICP AES (Inductively Coupled Plasma)	22
2.3.1 La calibration et les méthodes analytiques	22
2.3.2 Présentation de l'ICP AES	24
III) Résultats et interprétations	25
3.1 Comportement des résines On Guard-H et IC-H	25
3.1.1 Influence du pH	25
3.1.2 Influence du volume	26
3.2 Comportement de la résine On Guard-M	28
3.2.1 Influence du pH	28
3.2.2 Influence du volume percolé	30
3.3 Efficacité respectives des formes (NH₄⁺ et H⁺) de la résine On Guard-M	31
3.3.1 Dosage du chrome dans l'eau Milli-Q	31
3.3.2 Dosage du chrome dans l'eau de mer artificielle	34
3.4 Optimisation de la méthode analytique	36
3.4.1 Influence du volume d'élution	36
3.4.2 Optimisation de la vitesse de percolation	37
3.4.3 Rinçage des résines	38
IV) Conclusion	40
V) Références bibliographiques	42

VI) Table des figures	45
VII) Table des tableaux	46
VIII) Annexes	47
Annexe 1 : Carte descriptive de la géologie de la Nouvelle Calédonie et profil géologique d'une séquence latéritique	48
<i>Figure a : Profil latéritique de Goro</i>	48
<i>Figure b : Carte descriptive de la géologie de la Nouvelle Calédonie</i>	49
Annexe 2 : Présentation des différents tampons et leurs caractéristiques	50
<i>Tableau a : Tableau récapitulatif des différents tampons et de leurs caractéristiques</i>	50
Annexe 3 : Présentation du logiciel Win Lab On line et d'une courbe de calibration de l'élément cuivre	50
<i>Figure c : Courbe de calibration du cuivre sur le logiciel Win Lab 32 On Line</i>	50
Annexe 4 : Présentation des profils CTD des trois baies d'études	51
<i>Figure d : Profil CTD de la baie de Boulari</i>	51
<i>Figure e : Profil CTD de la baie de Dumbéa</i>	52
<i>Figure f : Profil CTD de la baie de St Vincent</i>	53

Introduction

1.1 Historique et présentation de l'IRD

1.1.1 L'IRD dans le monde

L'Institut de recherche pour le développement (anciennement ORSTOM) est un établissement à caractère scientifique et technologique, placé sous la double tutelle des ministères chargés de la Recherche et de la Coopération.

L'IRD remplit trois missions fondamentales :

- la recherche
- l'expertise
- la formation

Des programmes de recherche scientifique, centrés sur l'étude des relations entre l'homme et son environnement, sont ainsi menés en Afrique, dans l'Océan Indien, en Amérique Latine, en Asie et dans le Pacifique. Leur objectif est de contribuer au développement durable. Ces recherches sont conduites en coopération avec des instituts français d'enseignement supérieur et de recherche, ainsi qu'avec des partenaires étrangers.

L'institut dispose de 36 implantations :

- 26 dans des pays situés essentiellement dans la zone intertropicale
- 5 en France métropolitaine : Paris, Bondy, Montpellier, Brest et Orléans
- 5 outre-mer : Guyane, Polynésie française, Martinique, La Réunion et la Nouvelle-Calédonie

1.1.2 L'IRD en Nouvelle Calédonie

L'IRD possède en Nouvelle-Calédonie un centre de recherches qui rassemble de nombreuses disciplines scientifiques : océanographie, écologie marine, géologie, géophysique, pharmacologie, agronomie, botanique, entomologie, archéologie, etc. Sa renommée est internationale, non seulement dans la zone sud ouest du Pacifique, mais également dans toute la ceinture intertropicale.

L'activité du centre est marquée par la mise en place de 13 Unités de Recherche (UR) et de 5 Unités de Service (US). Les unités de recherche ont pour finalité d'accroître les connaissances scientifiques de la zone intertropicale et de valoriser les résultats de la recherche en répondant aux demandes d'expertise des partenaires locaux.

Les recherches sont menées en partenariat avec des institutions locales (Université de la Nouvelle-Calédonie, Institut Agronomique néo-Calédonien, IFREMER, Institut Pasteur, CNRS) ou régionales (Secrétariat général de la

Communauté du Pacifique, University of the South Pacific, Commonwealth Scientific and Industrial Research Organisation, Agence Universitaire de la Francophonie).

Le centre assure également un rôle de formation : des étudiants sont intégrés dans les équipes scientifiques dans le cadre de la formation continue et de la formation à la recherche. Il s'agit de stagiaires, d'allocataires de recherche, de thésards ou de post-doctorants.

1.1.3 Unité de recherche : CAMELIA

L'unité de Recherche UR103 CAMÉLIA s'intéresse aux mécanismes de transport et de transformation des apports, en particules responsables de l'hypersédimentation, des apports organiques et inorganiques responsables de l'eutrophisation et des apports en métaux traces potentiellement toxiques issus de l'activité minière.

Tout en identifiant des questions scientifiques actualisées, Camélia s'inscrit dans le prolongement de la dynamique de recherche mise en œuvre depuis 1996 sur le thème général de l'influence des activités humaines sur les écosystèmes côtiers et tropicaux des états insulaires dans la zone du Pacifique sud

1.2 Description de la Nouvelle Calédonie

1.2.1 Description géologique et géographique

Avec 19 100 km² de superficie totale, l'archipel néo-calédonien couvre la superficie de quatre départements français (Figure 1). La grande Terre à elle seule occupe 16 890 km², les îles couvrent en tout 2 310 km². La Nouvelle-Calédonie dispose de 1 740 000 km² de zone économique ce qui représente une étendue marine qui fait plus de trois fois la superficie de la France. La Grande Terre s'étend sur 400 km de long et 50 km de largeur moyenne. C'est une chaîne montagneuse comparable aux Pyrénées par la taille dont l'altitude maximale est de 1639 m au Mont Panié. Les îles (Loyauté, Kunié, Belep) sont beaucoup plus petites. L'archipel complet comprenant récifs et îlots compris fait environ 800 Km de long.

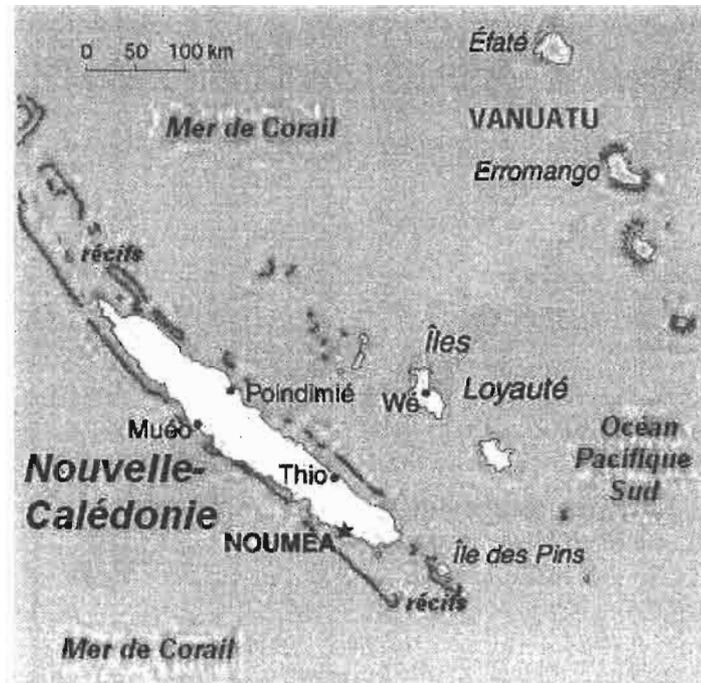


Figure 1: Arc Grande Terre et arc Loyauté sur la plaque australienne qui s'enfonce sous la plaque Pacifique à l'ouest du Vanuatu.

La Grande Terre et les îles qui la prolongent au nord-ouest et au sud-est, sont l'émergence d'un arc de formations géologiques plissées. A l'est de cet arc, les îles Loyauté sont établies sur un arc volcanique. Ces arcs reposent sur la plaque australienne qui dérive vers l'est sous la plaque Pacifique par phénomène de subduction.

Les roches ultrabasiqes (les péridotites) (figure 2) qui composent le socle de la Nouvelle Calédonie sont formées de silicates de magnésium et fer pour l'essentiel. Elles contiennent aussi du nickel, du cobalt et du chrome dont leurs concentrations donne naissance à des gisements miniers importants. Les péridotites subissent une altération liée en partie aux acides organiques contenus dans les végétaux morts entraînant une migration du magnésium et des silicates. La quantité de nickel reste identique dans la roche, mais sa teneur relative augmente et conduit selon le stade d'altération à des saprolites (> 4% en Ni) aux latérites jaunes (≈ 2,5 %). Le stade ultime de dégradation des péridotites est la formation d'une cuirasse de fer (Goethite) où la végétation a du mal pour survivre (Annexe 1).

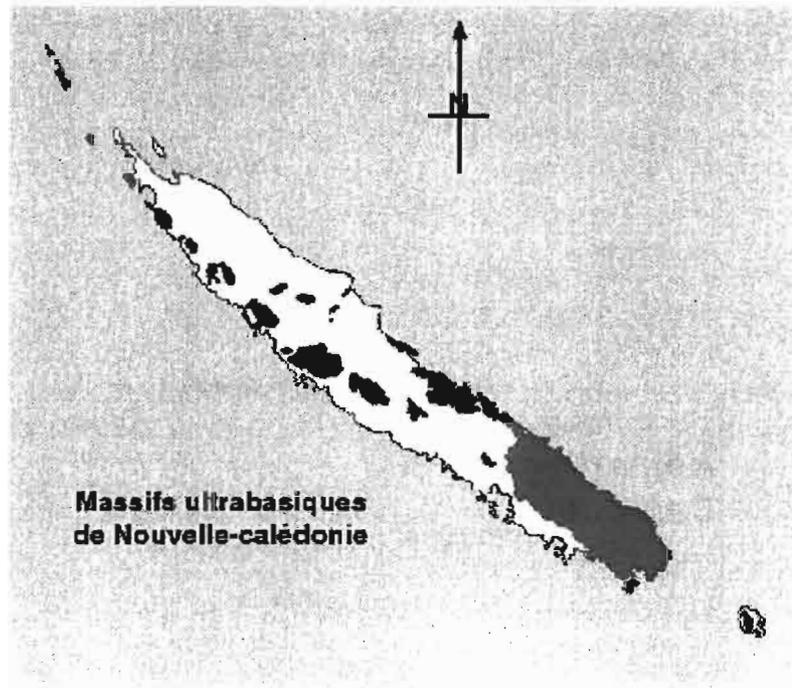


Figure 2: Massif ultrabasique de Nouvelle Calédonie

1.2.2 L'exploitation minière en Nouvelle Calédonie

L'économie de la Nouvelle Calédonie repose en grande partie sur l'exploitation minière du Nickel. La Nouvelle Calédonie est le deuxième exportateur mondial de Nickel après les Caraïbes (figure 3). L'exploitation minière concerne tout le territoire de la Nouvelle Calédonie, les différentes entreprises se partagent les filons (SLN, INCO, SMT, SMGM, SMSP). L'activité minière a débuté dès 1874 et l'extraction de minerais a défiguré de façon considérable de nombreux sites de l'île. L'activité minière à ciel ouvert a contribué fortement à la dévégétalisation de nombreux sites et à l'origine de la pollution d'un certain nombre de cours d'eau et de plages.

en Mt	Ressource	% Ni	Mt Ni	%
•Caraïbes	2785	1.26	35.0	25
•Nlle Calédonie	1890	1.52	28.7	20
•Indonésie	1401	1.63	22.8	16
•Philippines	1162	1.30	15.1	11
•Australie	1144	0.95	10.9	8
•Afrique	800	1.33	10.7	8
• Amériques	661	1.60	10.6	8
•Autres	539	1.08	5.8	4
•Total	10382	1.34	140	100

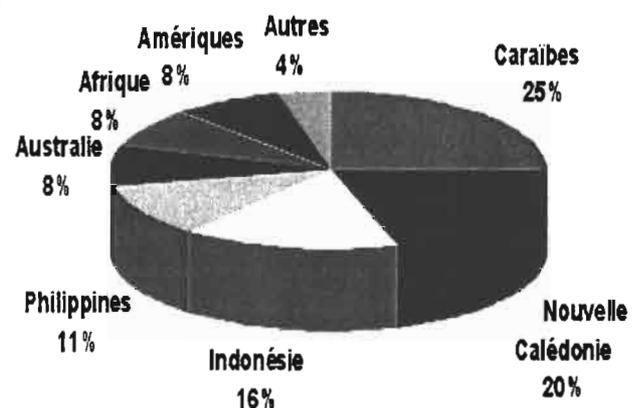


Figure 3: Production en millions de tonnes des ressources latérites

Un projet important de mine à ciel ouvert est en cours d'élaboration par le consortium INCO. L'objectif de cette mine sera d'exploiter les gisements latéritiques afin de produire 70 000 tonnes/an de nickel et 20 000 tonnes/an de cobalt. L'usine de traitement devrait être mise en service en 2008. Cependant, les risques environnementaux pour la baie de Prony et le canal de la Havannah sont pris très au sérieux par la population et les autorités (Province sud de la Nouvelle Calédonie).

La technique d'extraction du nickel et du cobalt employée par cette compagnie est le procédé hydro métallurgique, c'est à dire par lixiviation sous pression à l'acide sulfurique. Les métaux sont élués et récupérés dans cette solution acide, l'acidité ensuite sera neutralisée avec du calcaire puis à la chaux. L'effluent sera ensuite traité pour enlever les boues résiduelles issues du procédé d'extraction. Après décantation dans une unité de clarification, les boues ainsi formées seront stockées tandis que le surnageant sera rejeté dans le canal de la Havannah au large de la baie de Kwé.

Les concentrations attendues en métaux sont données dans le tableau 1 :

Tableau 1: Normes de largages des concentrations de métaux fixées par Goro Nickel (Projet Goro Nickel, 2004)

Métaux	Normes (en mg/L)
Mn	100
Cr (total)	0.05
Cr VI	0.02
Fe	0.02
Cd	0.1
Ni	0.5
Co	0.03
Fe	0.02
...	...

C'est dans ce contexte que l'unité CAMELIA s'est proposée de mettre en place une technique analytique fiable pour analyser les métaux dans l'eau de mer afin d'étudier l'impact de cet effluent dans le lagon.

1.3 Objectif du stage

Mon travail s'inscrit dans la continuité des actions menées par le laboratoire CAMELIA et suit le travail réalisé par Hélène Legrand entrepris l'an dernier sur l'optimisation de la technique analytique de préconcentration/élution sur résine échangeuse d'ions. La préconcentration permet une certaine sélectivité des métaux et une augmentation des concentrations de ceux-ci dans la solution à analyser pour faciliter leurs détections. Par ailleurs, l'élution a pour autre but de réduire la charge saline.

En particulier pour les analyses d'eau douce, un grand nombre de méthodes (la colorimétrie, HPLC (High Performance Liquid Chromatography) ou encore la voltampérométrie) ont été mises en point pour mesurer les éléments métalliques.

Pour le milieu marin, peu d'études montrent un niveau de fiabilité élevé compte tenu des faibles concentrations en métaux et d'autre part l'importance de la charge saline.

Un autre objectif important de mon stage est de séparer les éléments par leurs niveaux d'oxydation réduction notamment pour le manganèse encore le fer. Le chrome permet de comprendre tout l'intérêt de cette démarche.

1.4 Brève étude bibliographique sur le chrome, le manganèse et le fer

Les métaux traces ont un rôle important dans les cycles géochimiques de l'océan (Bruland et al, 1983). Les cycles naturels sont affectés par les sources de métaux anthropiques, particulièrement dans les parties du monde industrialisé (Gardner et al, 1996). Le chrome (III) et le chrome (VI) sont les deux états d'oxydation qui ont des conséquences différentes sur le compartiment biologique. En effet le chrome (III) a son rôle dans la nutrition animale comme humaine, il joue un important rôle pour le métabolisme des glucoses, des lipides et des protéines (Posta, 1995). Le chrome (VI) peut facilement pénétrer la cellule et a un rôle toxique dans le métabolisme de la cellule, pouvant provoquer différentes sortes de cancers à fortes doses (Nriagu et al, 1988). La toxicité du chrome (VI) pour le monde du vivant est expliquée par l'attaque de la matière organique en captant les électrons, vu sa forte électronégativité, il s'agit d'un oxydant puissant (Posta, 1995).

Le pourcentage de Cr (VI) représente environ 95 % du chrome total dans l'eau de mer (Mugo et al, 1993) et sa concentration de 0.13 µg/L en océan ouvert (Sirinawin W. et al, 1997), La principale espèce organique et inorganique du Cr (VI) dissoutes dans l'eau de mer est CrO_4^{2-} , pour le Cr (III) les espèces dominantes sont le $\text{Cr}(\text{OH})^{2+}$ et $\text{Cr}(\text{OH})_3$ (Richard et al, 1991). La répartition des différentes espèces chimiques correspondant aux deux états d'oxydation du chrome Cr (III) et Cr (VI) est régie par les équilibres thermodynamiques (figure 4). Si la réduction du Cr (VI) en Cr (III) est rapide, l'oxydation du Cr (III) en Cr (VI) est très lente en absence de catalyseur (Chiffolleau, 1994).

Le dosage du chrome sera conduit d'après des travaux récents suivant :

- Ball et McCleskey (2003). Ils ont mis au point la mesure de chrome dans l'eau douce sur résine IC-H, dont les concentrations sont supérieures à 1 µg/L. Le chrome (III) est piégé sur la résine, contrairement au chrome (VI). Le chrome sous l'état d'oxydation (VI) sera ensuite réduit puis percolé sur une résine avant d'être dosé.
- Hirata et al. (2000). Cette équipe a travaillé sur la spéciation et le dosage du chrome (III) et du chrome (VI) dans de l'eau contenant une faible charge saline de NaCl (1000 mg/L). Les travaux ont permis de déterminer le pH optimum de 3 pour la fixation du chrome (III) sur la résine On Guard-M.

Notre étude nous permettra d'évaluer les performances de cette résine pour doser principalement le chrome sous ses différentes formes dans de l'eau de mer et nous intéresser aussi à d'autres éléments comme le fer, le manganèse, le cobalt...

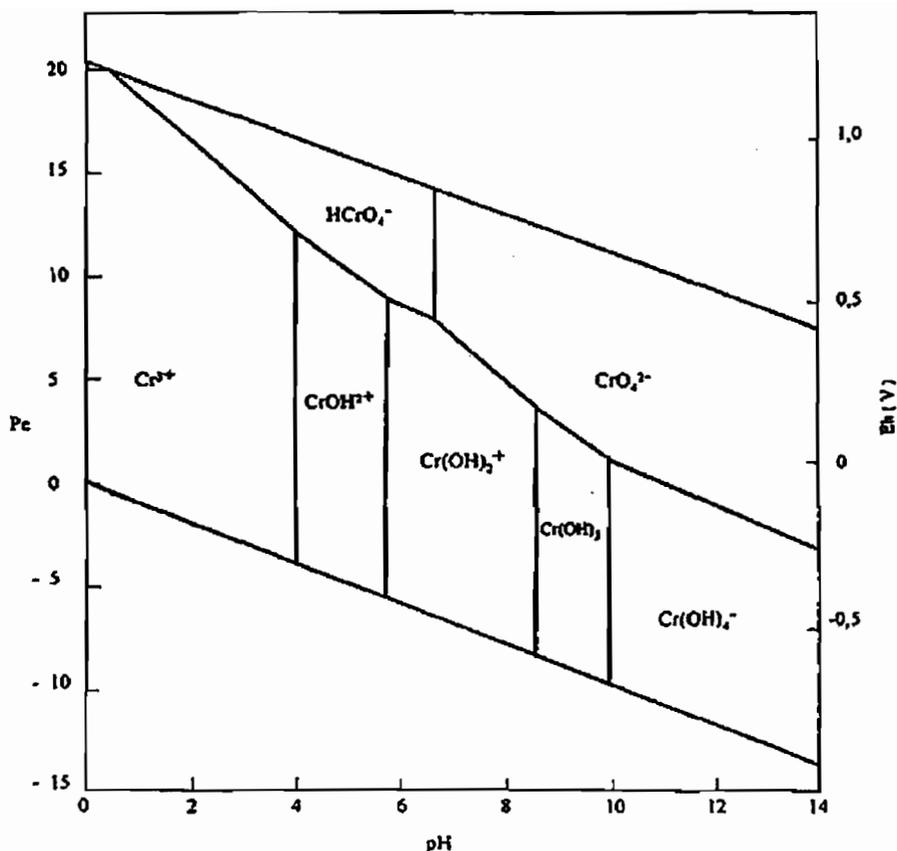


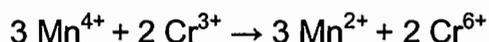
Figure 4: Diagramme Eh/pH du chrome en solution aqueuse (Takeno, 2005)

Le manganèse se présente principalement sous deux formes en milieu marin qui correspondent aux états d'oxydation (II) et (IV). Tout d'abord, la forme la plus disponible pour les organismes vivants à cause de sa solubilité importante, le manganèse (II). L'autre niveau d'oxydation du manganèse, le manganèse (IV), a la caractéristique de s'associer avec l'oxygène pour former un composé oxyhydroxydes insoluble MnO_2 . Ce composé a tendance à s'adsorber sur les colloïdes (Moreton et Fichez, 2003).

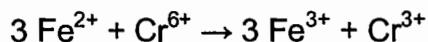
Dans l'environnement, le manganèse est un élément essentiel pour les êtres vivants. Cependant lorsque sa concentration devient élevée, elle peut entraîner l'inhibition de la croissance du phytoplancton et du zooplancton (Moreton et Fichez, 2003).

Par ailleurs, dans des réactions d'oxydo-réduction, le manganèse comme le fer peuvent conditionner le changement du niveau d'oxydation du chrome. En effet, la réduction du manganèse peut entraîner l'oxydation du chrome (III) en chrome (VI). Dans le milieu marin, l'apparition de chrome sous l'état d'oxydation (VI) est favorisée par la présence de manganèse (IV). Inversement, l'oxydation du fer (II) a le potentiel de réduire le chrome (VI) en chrome (III).

Réaction d'oxydation du Cr (III) par l'intermédiaire de la réduction du Mn (IV):



Réaction de réduction du Cr (VI) par l'intermédiaire de l'oxydation du Fe (II) :



II) Matériels et méthodes

2.1 Travail sur le terrain

2.1.1 Station de prélèvement

Les prélèvements ont été effectués sur trois sites, correspondant à trois baies ayant chacun des apports terrigènes provenant de bassins versants différents (figure 5). Les sites d'études ont été déterminés pour leurs caractéristiques en matière de situation géographique et de contexte géologique :

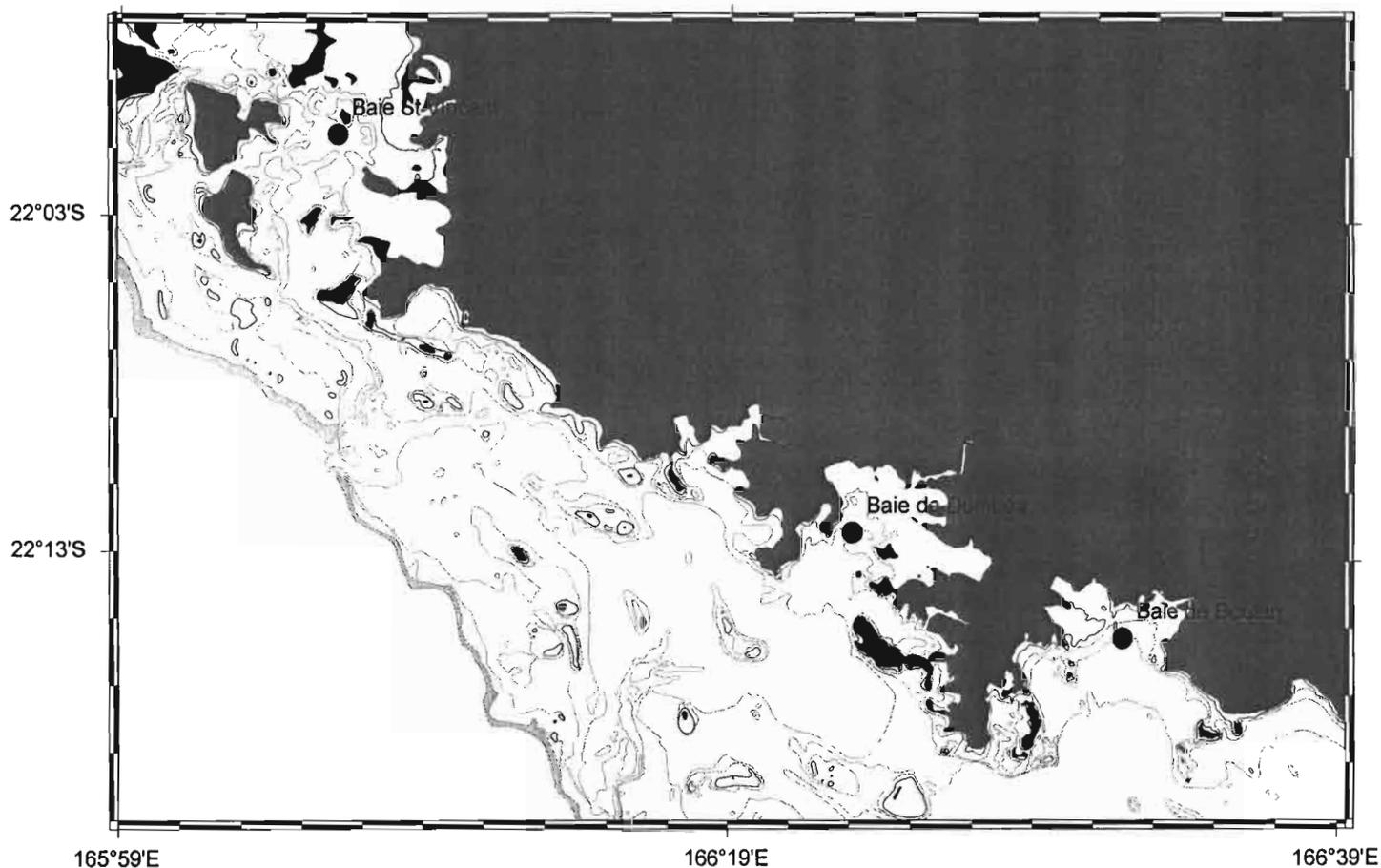


Figure 5 : Localisation des trois baies d'études

La baie de Boulari :

Cette baie reçoit les eaux de la rivière « La coulée » dont le bassin versant a fait l'objet d'une forte exploitation minière à ciel ouvert jusqu'à l'année 1980. Depuis, le bassin versant demeure fortement dévégétalisé ayant pour conséquence une lixiviation importante des sols.

La baie de Dumbéa :

Cette baie est notre site témoin, le bassin versant de la Rivière Dumbéa n'ayant pas subi d'exploitation minière conséquente.

La baie de St Vincent :

Ce lieu est caractérisé par des apports terrigènes issus d'une exploitation minière dans le bassin versant de la rivière Ouenghi. Le sol subit de grandes modifications et augmente considérablement le phénomène de lessivage des sols et donc des relargages de métaux.

Les stations de prélèvements des échantillons d'eau ont été choisies grâce aux études antérieures menées par l'unité de Camélia sur l'hydrodynamisme de ces différentes baies. La localisation des stations d'études est assurée par un GPS (Global Positioning System). Le modèle utilisé est un Garmin (modèle GPS 76).

Coordonnées GPS des stations :

- Station de la baie de Boulari Lat = 22°15.355S
Long = 166°32.126E
- Station de la baie de Dumbéa Lat = 22°12.291 S
Long = 166°23.243 E
- Station de la baie de Saint Vincent Lat = 22°00.561S
Long = 166°06.635 E

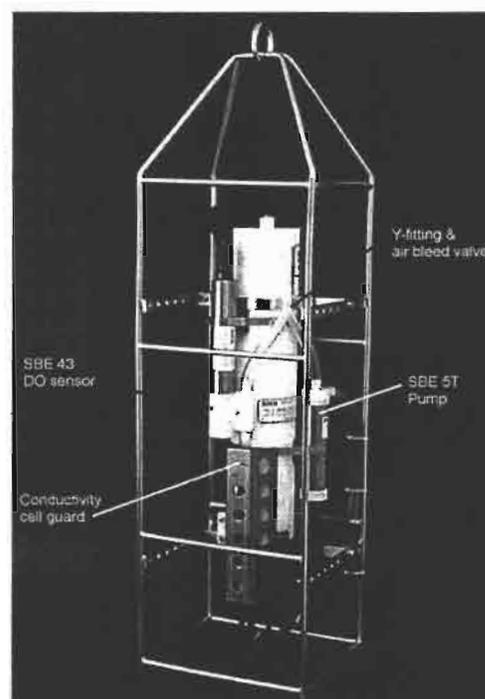
2.1.2 Matériel de prélèvement

Les missions de terrain ont été conduites en fin de saison humide, du 25 avril au 16 juin. Les mesures ont été réalisées tous les deux jours en moyennes et ce pour les trois stations successivement. Au total, huit sorties ont été effectuées au cours desquelles deux types d'intervention ont été réalisés.

Mesure de paramètres physico-chimiques de l'eau

L'utilisation de la sonde CTD 19 (figure 6), nous permet d'obtenir différents paramètres fondamentaux, comme la salinité, la température, la densité, la teneur en chlorophylle (par fluorimétrie), la pression (=la profondeur) et l'irradiance. Cette sonde est constituée d'une armature en acier inoxydable, protégeant les différents capteurs de mesure. Une pompe assure un courant continu d'eau de mer à l'intérieur des différents capteurs.

Figure 6 : Photographie de la sonde SEABIRD, Modèle CTD 19 plus



Pour chaque sortie en mer, le protocole d'utilisation suivant a été suivi :

- Renseigner la feuille de station (numéro station, latitude, longitude, date et heure).
- Enlever le tuyau *Tygon* de protection entre l'entrée du capteur de conductivité et la sortie de la pompe.
- Fixer la sonde sur le câble hydrologique.
- Mettre l'interrupteur sur ON. Immerger la sonde à 1 m sous la surface. Attendre 1 à 2 min avant d'effectuer le profil afin de permettre les opérations automatiques d'autocalibration électronique.
- Filer à 1 m/s jusqu'à la profondeur voulue. Dans notre cas, la profondeur maximale atteinte est d'environ 12 mètres.
- Remonter la sonde hors de l'eau puis basculer l'interrupteur sur OFF.
- Rincer la sonde à l'eau douce et remettre le tuyau *Tygon* entre le capteur de conductivité et la sortie de la pompe. Faire circuler l'eau douce et terminer le rinçage en remplissant le circuit avec une burette (solution de *Triton X100* dilué à 1% dans de l'eau déminéralisée).

De retour en laboratoire, les données sont récupérées par des logiciels spécifiques à cette sonde, SBE Data Processing et Sea Term.

Collecte d'échantillons d'eau de mer

La deuxième phase des interventions en mer a consisté à collecter des échantillons d'eau de mer dans les différentes baies. Pour cela, on utilise une bouteille de marque Challenger Oceanics de type Go Flo (figure 7). Cette technique de prélèvement est employée pour échantillonner la colonne d'eau à des fins spécifiques d'analyses des métaux.

Contrairement à la bouteille Niskin, le système de fermeture se trouve à l'extérieur de la bouteille, pour éviter tous risques de contamination avec le système mécanique.

L'utilisation de ces bouteilles de prélèvement nécessite la mise en place d'un protocole de nettoyage très stricte. Avant toutes sorties en mer, la bouteille Go Flo est trempée dans un bain d'acide dilué pour éliminer toutes contaminations métalliques. La mise en œuvre de cette bouteille s'effectue selon le protocole fourni par le fabricant.

Sur le terrain, la collecte des échantillons d'eau nécessite de :

- Mettre la bouteille dans l'eau à un mètre de profondeur pour la rincer avec le milieu.
- Descendre la bouteille à la profondeur souhaitée grâce à la présence d'indications sur la bobine de fils.
- Envoyer le messageur pour déclencher le mécanisme de fermeture de la bouteille.
- Remonter la bouteille à bord du bateau.

Une fois à bord, l'eau prélevée est directement transférée dans les différents flacons en PEDH, préalablement rincés à l'acide. L'utilisation de gants permet de limiter la contamination potentielle des échantillons.



Figure 7 : Photographie de bouteilles Go Flo

2.2 Travail en laboratoire

2.2.1 Préparation du matériel, conservation et stockage des solutions

Le matériel et le flaconnage utilisés au cours de cette étude sont préférentiellement en PEHD (polyéthylène de haute densité), les tubes et les raccords en PEHD, Tygon, ou encore Téflon. Pour éviter toutes contaminations concernant la verrerie nécessaire (fioles jaugées, éprouvette,...), subit un prétraitement avant toute utilisation. L'usage du matériel est unique et doit subir le même traitement après chaque utilisation avant être employé de nouveau selon les étapes suivantes:

- 3 rinçages à l'eau Milli-Q ;
- 24 ou 48 heures d'acide nitrique pour analyse à 10 % ;
- 3 rinçages à l'eau Milli-Q.

Les réactifs utilisés

L'utilisation d'acide est importante et représente un investissement considérable, surtout lorsqu'on a besoin d'une qualité « Supra Pur » pour les analyses. Un système de purification d'acide par évaporation et de condensation permet de générer les volumes nécessaires. L'eau employée est de la qualité Milli-Q (17.9 mΩ). Les autres réactifs sont de qualité Supra Pur ou de qualité P.A. (Pro analysis). Dans ce cas, une qualité acceptable est obtenue en purifiant les solutions par ajout de résine Chelex 100 (Bio Rad). Il s'agit d'une résine identique à la résine On Guard-M (décrite dans le chapitre suivant) qui absorbe tous les cations contenus dans la solution. Les solutions métalliques utilisées sont des standards certifiés ACR (Australian Chemical Reagent) où la concentration est connue avec exactitude.

Travail en salle blanche

Pour mesurer les concentrations au niveau des ultra traces, le travail en salle blanche est primordial et l'utilisation de combinaison, de gants et de bottines est donc obligatoire. Ce type d'installation est en surpression afin d'éviter toutes entrées de poussières. Le nettoyage et la propreté dans cette salle doivent être constant. L'accès à cette salle est strictement réglementé.

Efficacité des tampons utilisés

Le degré d'efficacité du tampon est important à connaître car il permet de maintenir le pH à une valeur donnée. Il faut donc s'assurer de la concentration nécessaire de tampon pour maintenir le pH, tout en minimisant les ajouts dans l'échantillon pour éviter toute source de contamination potentielle. Pour cela, un test a été réalisé avec l'eau de mer pour déterminer la concentration des tampons suffisante pour maintenir le pH (figure 8 et tableau 2).

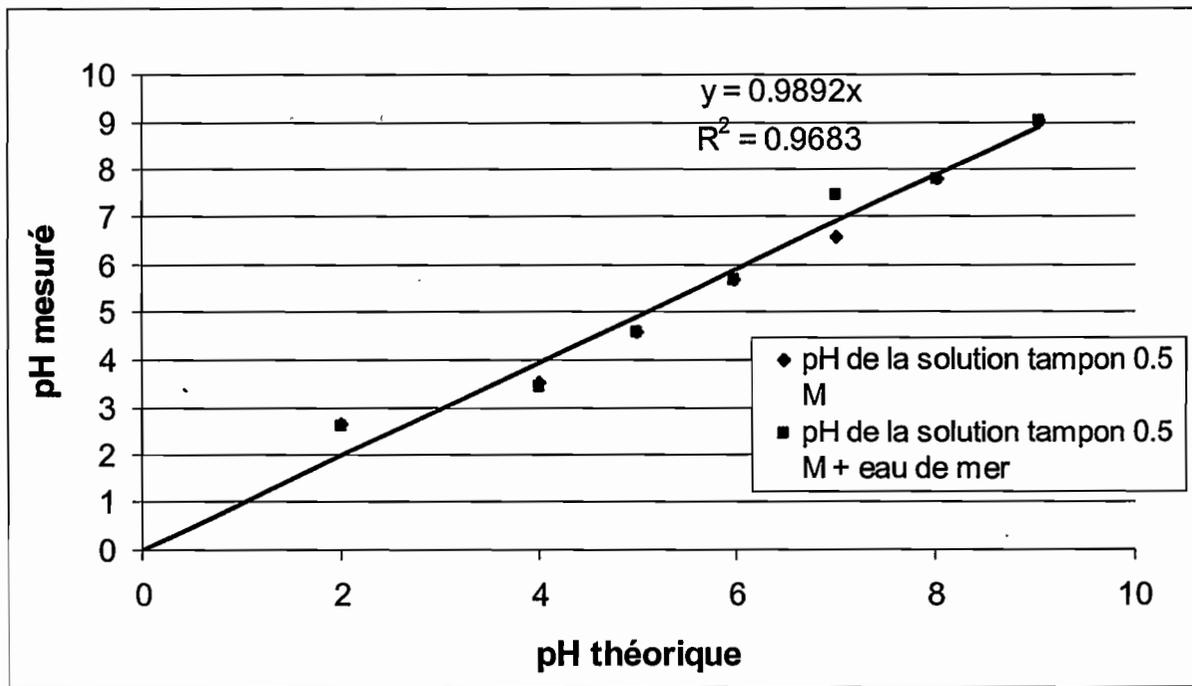


Figure 8 : Efficacité des différents tampons à leur pH d'action dans de l'eau de mer

Tableau 2 : Différentes tampons à leur pH d'action et plage d'utilisation dans l'eau de mer

<u>Tampon</u>	<u>Molarité (en M)</u>	<u>Ka</u>	<u>pH</u>
H ₃ PO ₄ /HPO ₄ ⁻	0,5	7.11E-03	2 à 3
CH ₃ COOH/CH ₃ COO ⁻	0,5	1.80E-05	4 à 7
NH ₄ Cl/NH ₃	0,5	5.70E-10	8 à 9

2.2.2 Présentation des résines

Il existe une multitude de résines avec des fonctions spécifiques. Dans notre étude et à partir de la bibliographie consultée, des tests ont été réalisés pour sélectionner la colonne la plus efficace. La sélectivité ionique changeant entre les différentes résines, le travail a consisté pour nos objectifs à tester successivement les deux familles de résines.

Les résines cationiques fortes : la résine IC-H et On Guard-H

La résine IC-H (All Tech) et On Guard-H (Dionex) sont constituées de billes de styrène-divinylbenzène auxquelles sont greffés des groupes fonctionnels d'acide sulfonique. Les cations présents dans la solution percolée sont échangés avec les ions hydrogènes qui sont relargués. Pour éluer et régénérer les colonnes, on effectue un passage de 10 mL d'acide chlorhydrique (2M). D'autres caractéristiques entrent en jeu dont voici respectivement pour les résines IC-H et On Guard-H les détails dans la figure 9 et le tableau 3 (Tableau complet Annexe2) :

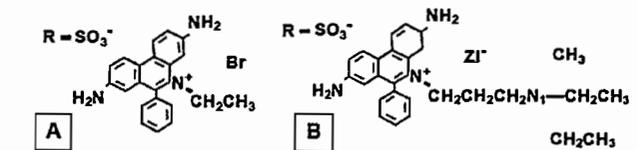
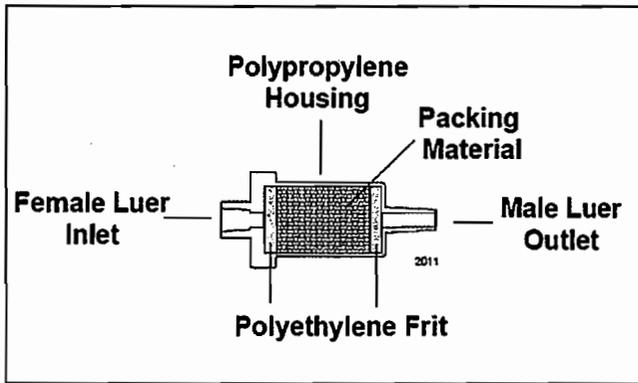


Fig. 1. Removal of (A) ethidium bromide and (B) propidium iodide by AG 50W-X8 cation exchange resin. R is the resin matrix; SO_3^- is the functional group covalently attached to the resin.

Figure 9 : Schéma de la résine IC-H et sa composition

Sélectivité :

$\text{Ba}^{2+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Ti}^{2+} > \text{Ag}^+ > \text{Cs}^+ > \text{Rb}^+ > \text{K}^+ > \text{NH}_4^+ > \text{Na}^+ > \text{H}^+ > \text{Li}^+$

Diamètre des billes :

75- 150 μm

Diamètre du vide :

75-150 μm

Taille maximale de fixation d'ions :

1000 daltons

Volume contenu :

1,5 mL

Capacité de rétention totale des ions :

1,9 meq/ mL donc 2,85 meq pour 1,5 mL

Tableau 3 : Caractéristiques de la résine IC-H selon le fabricant

Caractéristiques de la résine	Paramètre du fabricant
Elution	3 mL d'HCl 2M + 5 mL d'eau Milli-Q
Débit de percolation	1mL/min
Régénération	5 à 10 mL d'eau Milli-Q
pH optimal	2 à 4

Les résines chelatantes : La résine On Guard-M

La résine On Guard-M est constituée de billes de styrène-divinylbenzène auxquelles sont greffés des groupes fonctionnels du type sel tétrasodique de l'acide éthylène diamine tétraacétique (figure 10). L'ion échangeur est dans ce cas l'ion ammonium qui permet l'échange avec les cations de la solution à percoler

Sélectivité :

$Cu^{2+} > Pb^{2+} > Fe^{3+} > Al^{3+} > Cr^{3+} > Mg^{2+} > Ni^{2+} > Zn^{2+} > Ag^+ > Co^{2+} > Cd^{2+} > Fe^{2+} > Na^+ > H^+ > Li^+$

Capacité de rétention totale des ions :

Il existe deux tailles d'On Guard-M contenant 1 mL avec une capacité de rétention de 0.4 meq et une autre taille contenant 2.5 mL avec une capacité de 1 meq

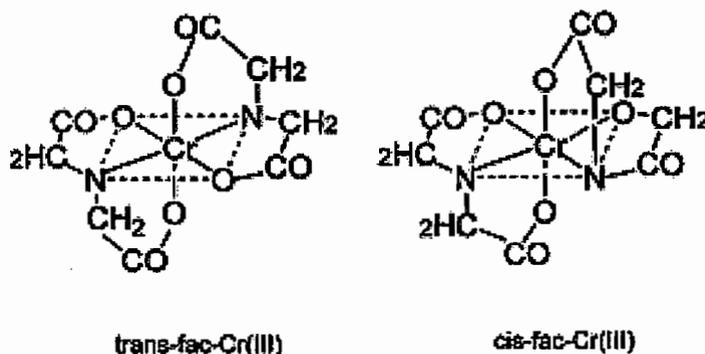


Figure 10 : Complexe formé avec le chrome (III) avec le groupe fonctionnel de sel tétrasodique

Les résines peuvent se présenter sous différentes formes, et de ce fait peuvent changer l'efficacité de fixation et de sélectivité des métaux présents dans la solution. C'est par l'intermédiaire de tests que l'on déterminera l'efficacité de ces différentes formes sur les résines sélectionnées.

Les deux formes retenues sont :

- Forme «ammonium» avec l'ion échangeur NH_4^+
- Forme «hydrogène» avec l'ion échangeur H^+

Protocole de régénération des différentes résines :

➤ Forme H^+ :

Le débit de la pompe péristaltique étant fixé à 5 mL/min, on procède aux phases de percolation suivantes :

HCl à 1M pendant 2 minutes } Phase de nettoyage et de rinçage
Milli-Q pendant 4 minutes }

NH_4^+/NH_3 pendant 15 secondes } **FACULTATIF**
Milli-Q pendant 4 minutes } Phase de gonflement de résine et nettoyage

HCl à 1M pendant 2 minutes } Phase de remplacement de l'ion échangeur
Milli-Q pendant 4 minutes } NH_4^+ par l'ion H^+

Le passage d'une solution d'ammonium n'est pas obligatoire pour obtenir la forme H, il permet uniquement l'expansion de la résine pour chasser les bulles d'air qui pourraient réduire l'efficacité de l'adsorption des métaux sur la résine par formation de passages préférentiels. La résine est ensuite rincée à l'eau Milli-Q et l'ion hydrogène remplace l'ion échangeur NH_4^+ .

➤ Forme NH_4^+ :

Le débit de la pompe péristaltique est de 5 mL/min

HCl à 1M pendant 2 minutes
Milli-Q pendant 4 minutes } Phase de nettoyage et de rinçage

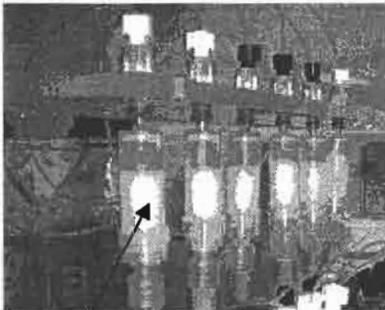
$\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ pendant 15 secondes
Milli-Q pendant 4 minutes
 $\text{CH}_3\text{COOHNH}_4$ pendant 1 minute
Milli-Q pendant 4 minutes } Phase de gonflement de résine et nettoyage

Pour la forme NH_4^+ , on réalise à la fin de la régénération un rinçage à l'eau Milli-Q pour enlever le tampon d'acétate d'ammonium pour éviter toutes variations de pH. Le passage de l'ammonium a pour conséquence un gonflement important de la résine du à la petite taille de l'ion hydrogène comparativement à celle de l'ion ammonium.

2.2.3 Protocole de préconcentration et de l'élution

Le banc de percolation est utilisé pour la préconcentration des métaux. Ce système est conçu pour être déplacé très facile et être emmené sur le terrain (figure 11).

La percolation



Résine On Guard-M

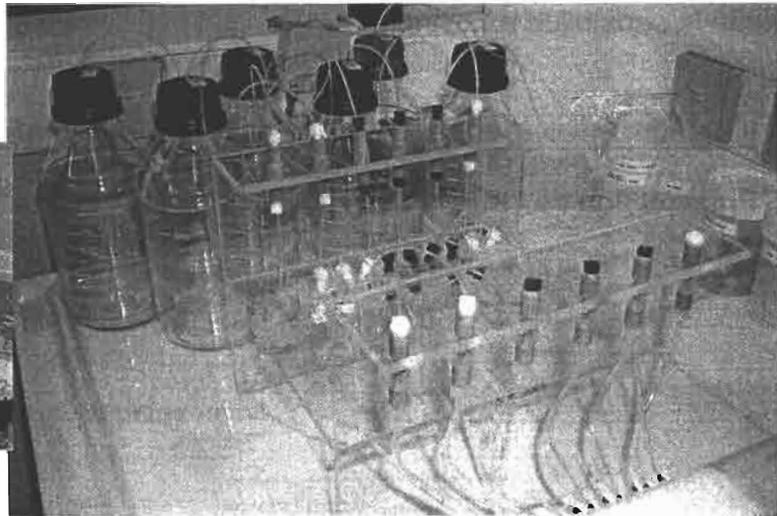


Figure 11: Photographie du banc de percolation situé en salle blanche

L'échantillon est percolé à débit constant à travers une résine par l'intermédiaire d'une pompe péristaltique (figure 12). Le volume percolé est mesuré à la sortie du banc de percolation par l'intermédiaire d'éprouvette graduée et le débit moyen ainsi vérifié. Le dispositif est conçu pour traiter plusieurs lignes en parallèle (douze percolations en même temps). Chaque ligne est équipée d'un filtre (porosité de $0.45\mu\text{m}$) afin de retenir la matière en suspension (organique et minérale) des échantillons d'eau de mer.

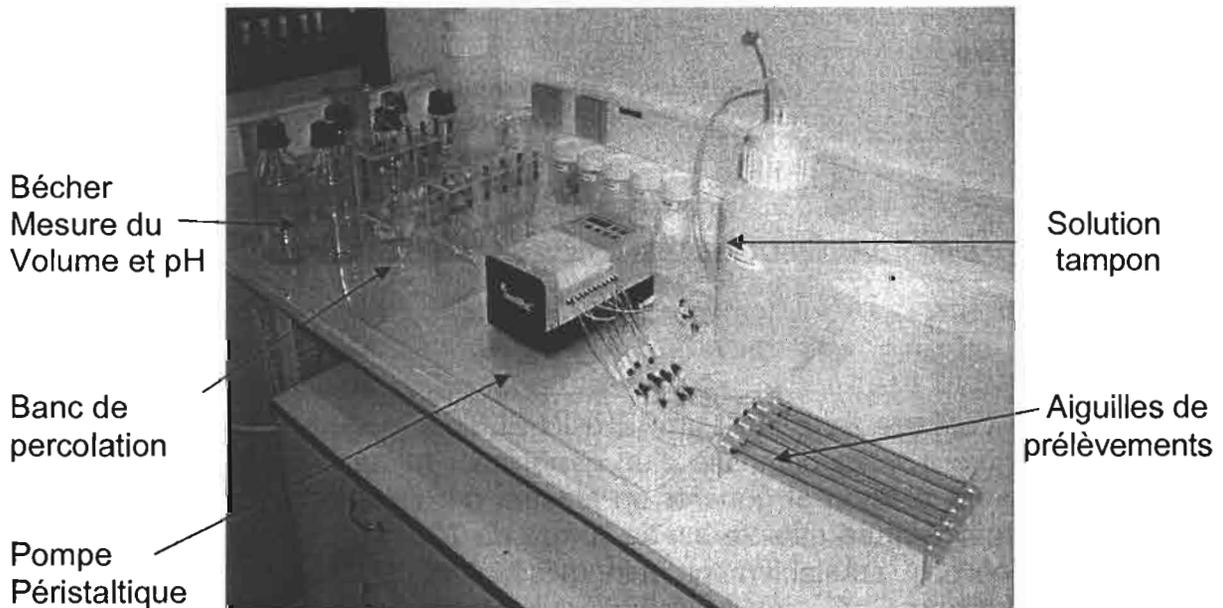


Figure 12 : Photographie de l'ensemble du système de percolation.

L'élu

Cette étape consiste à faire passer un volume faible d'acide (en général) à travers la résine pour décrocher tous les éléments cationiques qui y sont fixés. Plus le volume d'élu

2.3 ICP (Inductively Coupled Plasma) AES (Atomic Emission Spectrometry)

2.3.1 Présentation de l'ICP AES

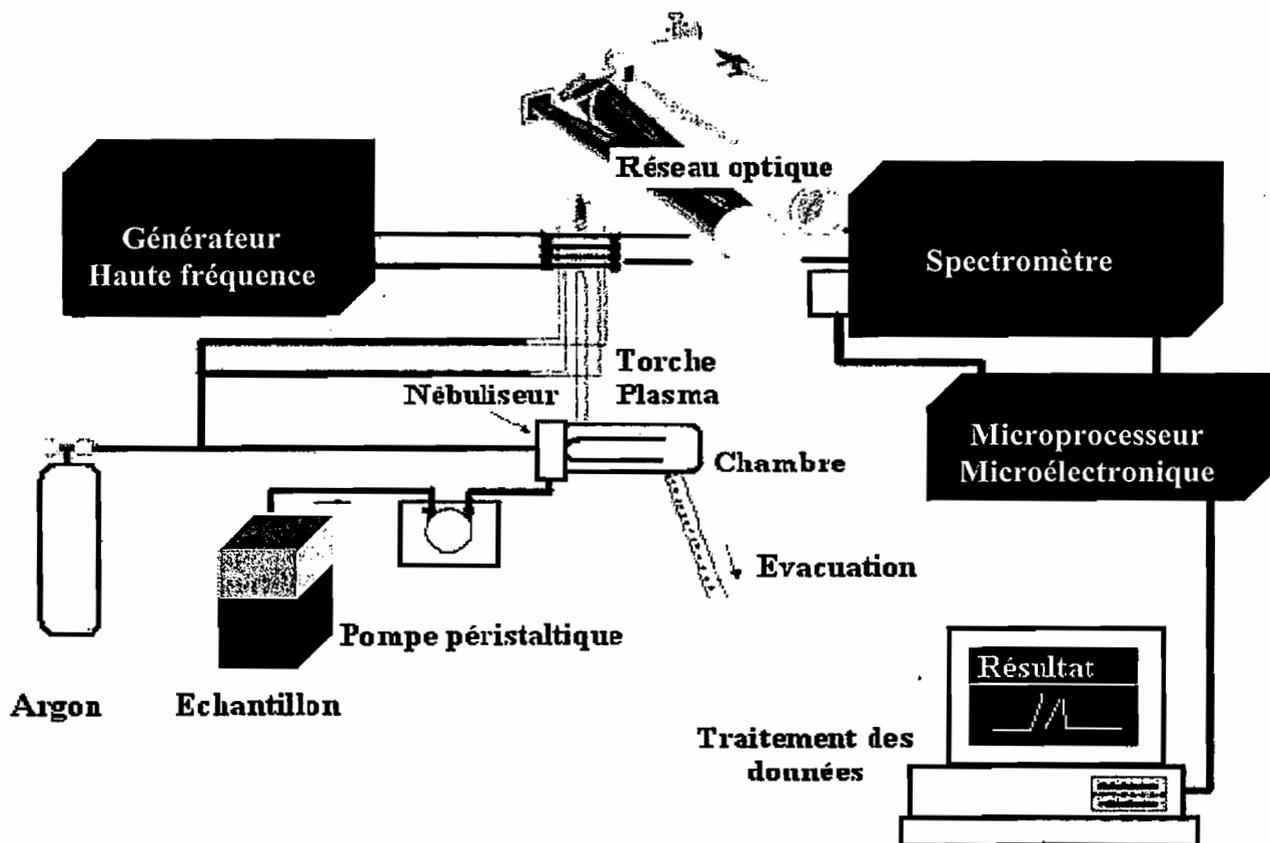


Figure 13 : Représentation schématique de l'ICP AES

Principe de l'ICP AES

L'ICP AES utilisée à l'IRD est un PERKIN ELMER Modèle OPTIMA 3300 DV. Cet appareil (figure 13) est composé d'un générateur haute fréquence utilisé pour chauffer un courant d'argon et générer un plasma par l'intermédiaire d'une bobine d'induction. La température atteinte est de l'ordre de 7000 à 8000°K. Au contact du plasma, l'échantillon, préalablement minéralisé, est réduit à l'état d'atomes indépendants et d'ions. Ces atomes, excités par le plasma, réémettent l'énergie qu'ils ont acquise sous forme d'un rayonnement électromagnétique. La lumière émise entre dans un spectromètre qui la disperse et sépare les différentes raies d'émission présentes dans le rayonnement. Chaque élément chimique possède un spectre

optique caractéristique et l'intensité des raies émises par l'échantillon est proportionnelle à la concentration des éléments qu'il contient.

Un nébuliseur permet de convertir l'échantillon liquide en un aérosol capable d'être transporté jusqu'au plasma. La nébulisation est une étape primordiale de l'ICP AES, à cause de l'importance de l'homogénéité de la vaporisation. Seulement une petite partie de l'échantillon est utilisée et passée dans la torche. L'échantillon liquide est transféré dans un flux d'argon. (figure 14).



Figure 14: Photographie de la torche à plasma dans l'ICP AES

La limite de détection et limite de quantification de l'ICP (inductively coupled plasma)

La limite de détection d'une méthode analytique est caractérisée comme l'écart type de la concentration d'un échantillon dont la teneur est proche de zéro multipliée par un facteur k qui est fonction du niveau d'acceptabilité de l'erreur analytique. La limite de détection est fixée à $k = 10$.

Selon le mode de détermination de l'ICP, radial ou axial, les limites de détection diffèrent, elles sont plus basses pour le mode axial que pour le mode radial (Tableau 6) et le problème de bruit de fond analytique est plus important pour le mode axial que radial. Enfin, les limites de détection dépendent de l'élément à doser et de la matrice dans lequel se situe l'élément à doser. Plus la matrice est complexe, comme l'eau de mer, plus la limite de détection et de quantification sera basse.

Eléments mesurés	Limite de détection de l'ICP AES	Concentration (en µg/L) dans l'eau de mer
Cr	2	0.3
Mn	0.4	0.2
Fe	2	2
Co	1	0.05
Ni	5	0.2
Cu	0.4	0.1
Zn	1	0.1
Pb	10	0.003

Tableau 4: Concentrations moyennes en µg/L de certains éléments métalliques dans de l'eau de mer (Chester, 1990) et les limites de détection de l'ICP AES (Charles, 1999) Dans le mode axial, on diminue de 10 fois la limite de détection.

2.3.2 La calibration et les méthodes analytiques

La méthode off line

C'est la technique de calibration classique qui est réalisée par l'intermédiaire d'une gamme étalon de standards (0.05, 0.1, 0.5, 1, 2, 5 mg/L) pour les métaux les suivants (Annexe 3) : le chrome, le manganèse, le cuivre, le nickel, le plomb, le fer, le cobalt, le zinc. L'analyse est effectuée sur des échantillons acides résultants de l'éluion des résines.

Pour chaque élément à doser, plusieurs longueurs d'ondes sont sélectionnées pour s'assurer de la qualité des résultats que des interférences spectrales peuvent altérer. Il est parfois judicieux de choisir par exemple une longueur d'onde moins sensible pour éviter de saturer le détecteur.

La méthode on line

Il s'agit d'une méthode d'analyse où l'éluent de la résine est directement dirigé vers l'ICP AES par l'intermédiaire d'une pompe péristaltique. L'éluent est identique à celui utilisé dans la méthode classique (off line), il s'agit soit de d'acide chlorhydrique ou nitrique à 2M selon la résine. On obtient un résultat sous la forme d'un pic d'éluion, dont on calcule la surface pour se référer à celle d'un standard pour en déterminer la concentration des métaux dans l'échantillon. Avec cette méthode, on peut détecter des concentrations plus faibles en métaux, cependant le temps d'analyse est légèrement plus long.

Les analyses sont été réalisées en grande majorité avec la méthode off line, la concentration expérimentale en métaux étant relativement élevée (100 µg/L).

III) Résultats et interprétations

Les résultats analytiques issus de l'ensemble des tests décrits dans ce mémoire seront consultables dans la base de données CAMELIA.

3.1 Comportement des résines On Guard-H et IC-H

3.1.1 Influence du pH

CONDITIONS OPERATOIRES

Résines: On Guard-H, IC-H

Forme de la résine : H⁺

Concentration des métaux en solution (µg/L) : 100

Volume percolé (mL) : 100

Vitesse de percolation (mL/mn) : 5

Éléments dosés : Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Zn

Gamme de pH : 2 à 9

Tampons utilisés : H₃PO₄/HPO₄⁻, CH₃COOH/CH₃COO⁻, NH₄Cl/NH₃

Matrice dosée : Eau de mer artificielle (26.96 g.L⁻¹ NaCl, 3.17 g.L⁻¹ MgCl₂, 0.78 g.L⁻¹ CaCl₂, 0.76 g.L⁻¹ KCl)

Nombre de percolations : 64

Le pH est un paramètre capital, il détermine en partie la spéciation des métaux qui se fixent sur les résines échangeuses d'ions plus ou moins fortement en fonction de leur degré d'oxydation. Par ailleurs, la sélectivité ionique des résines évolue en fonction de l'acidité du milieu.

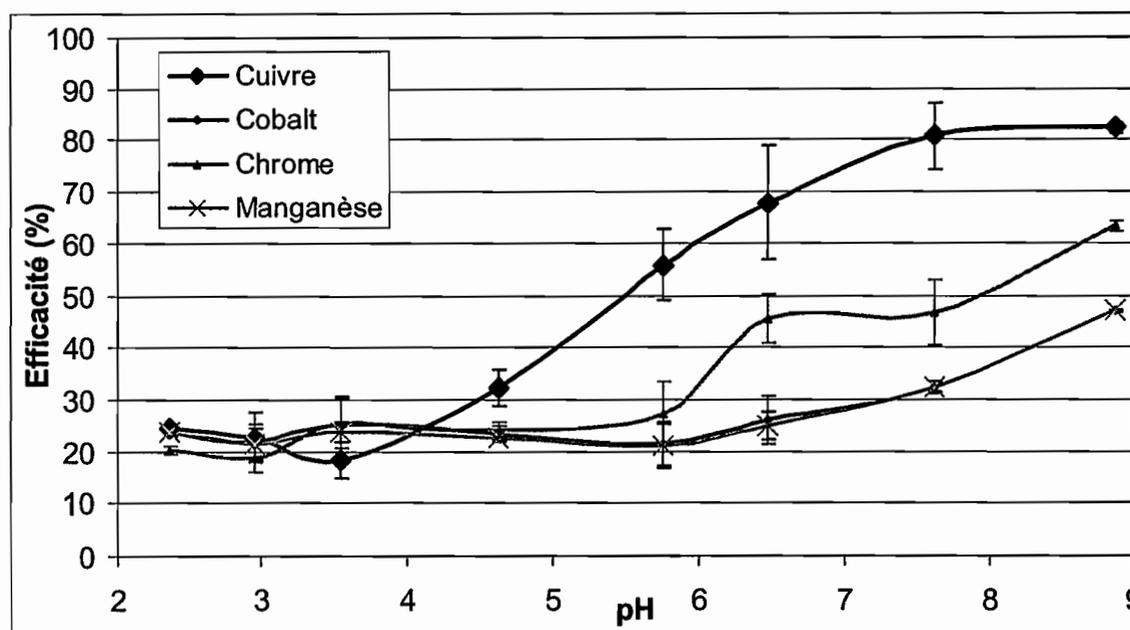


Figure 15 : Rendement de fixation du cuivre, du cobalt, du chrome et du manganèse sur On Guard-H en fonction des pH dans l'eau de mer artificielle. Chaque point de mesure est composé de trois réplicats et encadré avec ses barres d'erreurs.

Pour évaluer l'influence du pH, quatre métaux, le chrome, le cuivre, le cobalt et le manganèse ont été testés (figure 15) et les résultats montrent que les courbes ont la même allure générale : L'augmentation du pH entraîne une augmentation de l'efficacité de fixation des métaux ; le cuivre est l'élément qui se fixe le mieux sur la résine puisque le rendement de fixation est d'environ 82 ± 7 % pour un pH aux alentours de 8. Le chrome a une efficacité de 63.3 ± 1 % pour un pH 9. Enfin, le cobalt et le manganèse montrent des comportements similaires avec un maximum de 47 ± 0.16 % pour un pH 9.

Pour le chrome (III), le pH optimum de fixation diffère considérablement de celui annoncé par Ball et McCleskey (2003) et Hirata et al (2000) dont la valeur est d'environ 3. Par ailleurs, les résultats obtenus avec la résine On Guard-H (et IC-H) ne sont pas très concluants puisque les efficacités calculées sont relativement faibles dans de l'eau de mer artificielle.

On retiendra que la gamme d'action du pH pour une fixation optimale des métaux est aux alentours de 8 à 9.

3.2.2 Influence du volume percolé

CONDITIONS OPERATOIRES

Résines: On Guard-H, IC-H

Forme de la résine : H^+

Concentration des métaux en solution ($\mu\text{g/L}$) : 100

Volumes percolés (mL) : 100, 200, 300, 400, 500

Vitesse de percolation (mL/mn) : 5

Éléments dosés : Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Zn

Gamme de pH : 3

Tampons utilisés : H_3PO_4/HPO_4 , CH_3COOH/CH_3COO^- , NH_4Cl/NH_3

Matrices dosées : Eau de mer artificielle (26.96 g.L^{-1} NaCl, 3.17 g.L^{-1} $MgCl_2$, 0.78 g.L^{-1} $CaCl_2$, 0.76 g.L^{-1} KCl), Eau + NaCl (35g/L).

Nombre de percolations : 20

Dans l'eau de mer, les concentrations des métaux sont très faibles ($\mu\text{g/L}$). Leur analyse par ICP-AES requiert d'augmenter leur concentration naturelle donc le volume à percoler pour augmenter la quantité de métaux fixée sur la résine. Toutefois le volume ne peut être augmenté indéfiniment en raison des effets potentiels liés à la matrice. Pour cela, on a testé des volumes croissants de 100 à 500 mL (figure 16).

Les résultats montrent que plus le volume percolé est grand, plus l'efficacité est réduite, quelque soit la résine :

- IC-H : En eau de mer artificielle, l'efficacité est de 54 % pour un volume percolé de 100 mL et décroît à 11 % pour 500 mL ;
- On Guard-H : En eau de mer artificielle, l'efficacité est de 48 % pour un volume percolé de 100 mL et décroît à 10 % pour 500 mL.

La chute de l'efficacité de fixation du chrome (III) suit une loi exponentielle décroissante en fonction du volume percolé : $y = 0.6332e^{-0.0042x}$ avec un coefficient de corrélation $R=0.9614$.

Ce même test a permis d'étudier les interférences potentielles dues à d'autres éléments qui pourraient être à l'origine de la baisse d'efficacité de fixation du chrome (III) dans l'eau de mer artificielle par rapport à l'eau Milli-Q. Pour cela, deux solutions de calcium différentes ont été percolées, l'une contenant de l'eau de mer artificielle et l'autre avec une concentration de 35g/L de NaCl (figure 16). Ces solutions ont été percolées sur les deux résines cationiques fortes :

- On Guard-H : L'efficacité est meilleure pour la solution contenant uniquement du NaCl, cependant la différence avec la solution d'eau de mer artificielle est faible. Sa valeur est de 8 % supérieure environ quelque soit le volume percolé (100 à 500 mL) ;
- IC-H : Le comportement reste identique vis-à-vis des deux solutions percolées mais la différence n'est que de 4 % supérieur environ.

Ces résultats n'ont pas mis en évidence l'interaction du calcium et ne confirme pas le rôle d'inhibiteur d'efficacité.

La chute d'efficacité viendrait plutôt de l'élément sodium, pourtant sa spécificité en termes de fixation, est faible avec les résines contrairement au calcium qui se situe à la troisième place. Cependant, les concentrations en NaCl étant très importantes, elles pourraient expliquer cette chute dans la fixation des métaux sur la résine. Ce phénomène a été remarqué dans par Hirata et al (2000) mais pour des concentrations très basses en NaCl à 1000 mg/L.

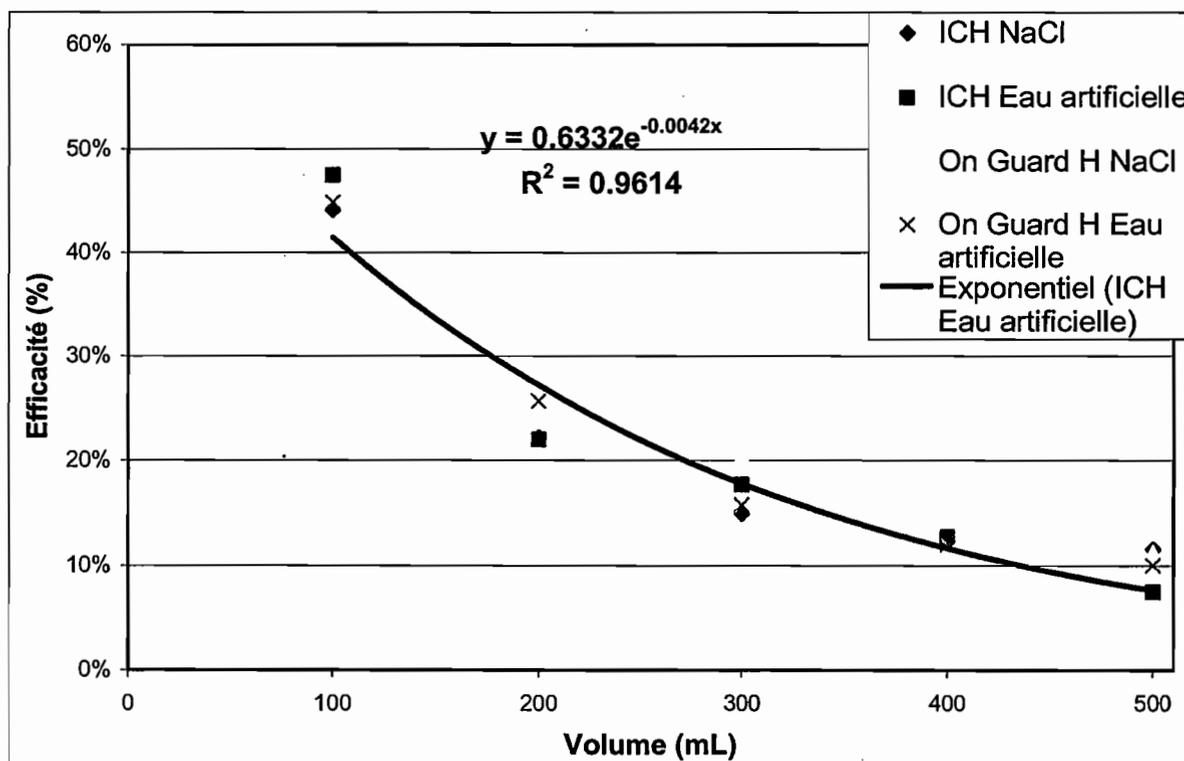


Figure 16: Efficacité de fixation du Cr (III) en fonction du volume pour la résine IC-H et On Guard-H

3.2 Comportement de la résine On Guard-M

3.2.2 Influence du pH

CONDITIONS OPERATOIRES

Résine : On Guard-M

Forme de la résine : NH_4^+

Concentration des métaux en solution ($\mu\text{g/L}$) : 100

Volume percolé (mL) : 100

Vitesse de percolation (mL/mn) : 5

Éléments dosés : Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Zn

Gamme de pH : 2 à 9

Tampons utilisés : $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{HPO}_4$, $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$, $\text{NH}_4\text{Cl}/\text{NH}_3$

Matrice dosée : Eau de mer artificielle (26.96 g.L^{-1} NaCl, 3.17 g.L^{-1} MgCl_2 , 0.78 g.L^{-1} CaCl_2 , 0.76 g.L^{-1} KCl)

Nombre de percolations : 32

Pour évaluer l'influence du pH, quatre métaux ont été étudiés : le cobalt, le manganèse, le fer, le cuivre, le nickel et le plomb. Les résultats mettent en évidence plusieurs comportements (figure 17).

Le cobalt est caractérisé par un pic d'efficacité de 82 ± 5 % aux alentours du pH 7 et la présence d'un plateau à partir de pH 4 jusqu'au pH 9. Pour le nickel, le plomb et le manganèse, les comportements de la résine sont similaires et présentent également un plateau d'efficacité entre les pH 6 et pH 9. Les valeurs maximales étant de 77 ± 4 % à pH 7 pour le manganèse, de 97 ± 7 % à pH 9 pour le nickel et de 86 ± 2 % à pH 7 pour le plomb.

Le cuivre et le fer ont un comportement proche, leur pH optimum de fixation sur la résine est d'environ 3. Les résultats témoignent d'un pic d'efficacité proche de 100 pour le cuivre et de 83 ± 5 % pour le fer.

Les efficacités de fixation sur la résine On Guard-M sont pour tous les éléments bien supérieures à celles obtenues avec On Guard-H et IC-H.

Les résultats obtenus sur le chrome (III) concordent avec les valeurs obtenus par Hirata (2000) pour un même type résine, le pH optimal du chrome (III) ayant déterminé expérimentalement est de 3.

On peut mettre en évidence à partir de nos résultats deux valeurs optimales de pH pour la fixation des métaux étudiés.

- pH 3 pour la fixation du cuivre, du fer et du chrome ;
- pH 8 pour la fixation du manganèse, du cobalt, du nickel et du plomb.

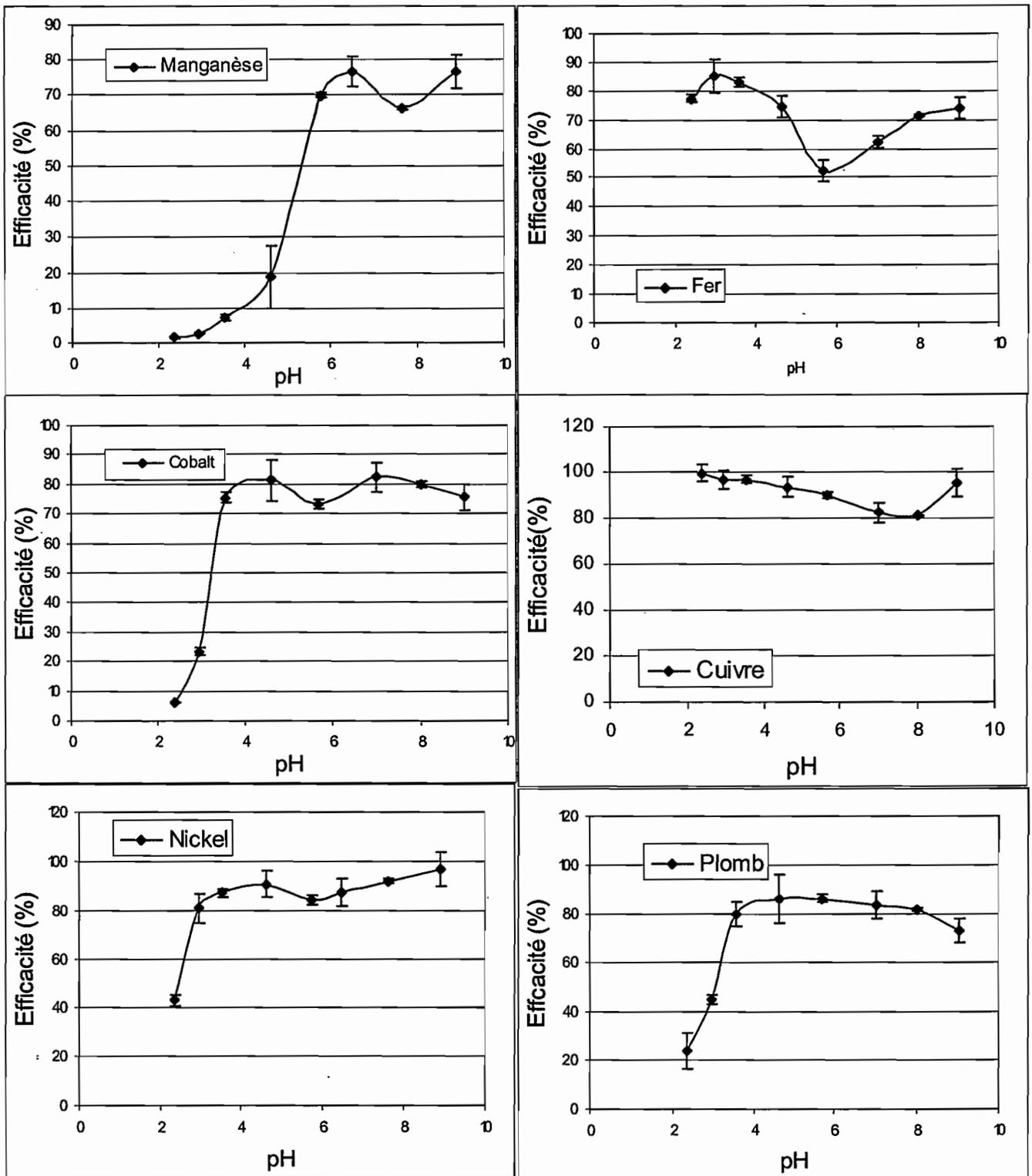


Figure 17: Rendement de fixation du cobalt, du manganèse, du cuivre, du nickel et du plomb et du fer en fonction du pH pour On Guard-M dans de l'eau de mer artificielle

3.2.2 Influence du volume percolé

CONDITIONS OPERATOIRES

Résine : On Guard-M

Forme de la résine : H^+

Concentration des métaux en solution ($\mu g/L$) : 100

Volumes percolés (mL) : 100, 200, 300

Vitesse de percolation (mL/mn) : 5

Élément dosé : Cr

Gamme de pH : 3

Tampons utilisés : H_3PO_4/HPO_4

Matrice dosée : Eau de mer artificielle ($26.96 g.L^{-1} NaCl$, $3.17 g.L^{-1} MgCl_2$, $0.78 g.L^{-1} CaCl_2$, $0.76 g.L^{-1} KCl$)

Nombre de percolations : 12

Les résultats obtenus témoignent de la linéarité de la concentration de chrome (III) en fonction du volume percolé, la droite obtenue a comme coefficient de corrélation 0.906 (figure 18). Contrairement aux tests réalisés sur les résines cationiques fortes (On Guard-H et IC-H), l'augmentation du volume de percolation (au moins jusqu'à 354 mL) n'a pas d'influence sur l'efficacité de la résine, notamment pour le chrome (III).

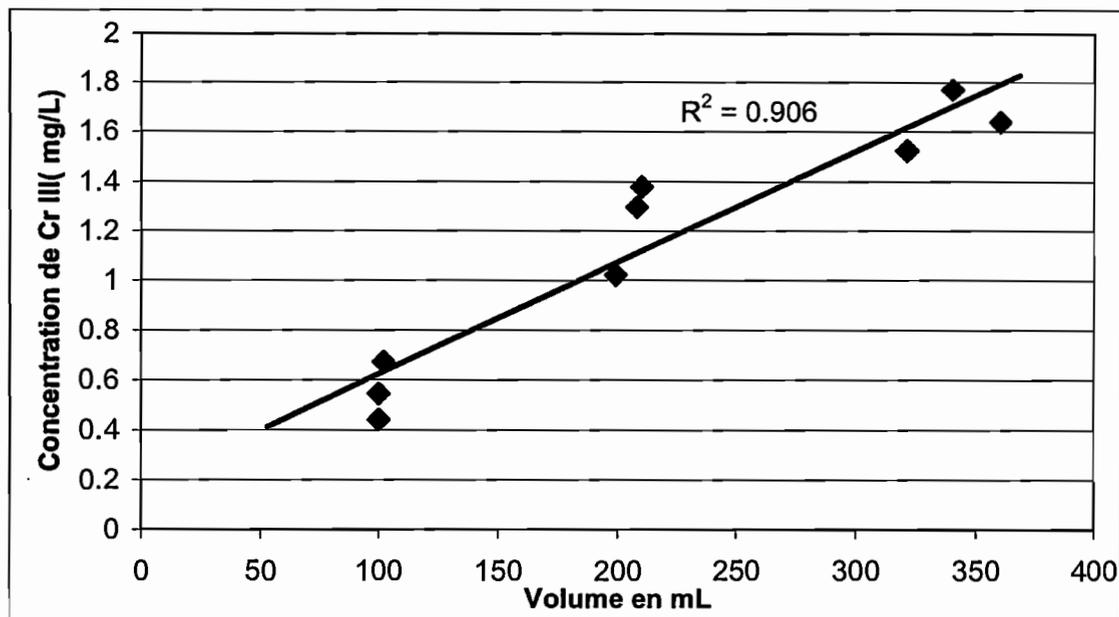


Figure 18 : Efficacité de fixation du Cr (III) sur On Guard-M sous forme H^+ en fonction du volume

3.3 Efficacité respectives des formes (NH_4^+ et H^+) de la résine On Guard-M

Cette série de tests doit permettre de déterminer la forme (NH_4^+ ou H^+) la plus efficace en terme de fixation notamment du chrome (III).

Le degré d'oxydation du chrome détermine son niveau de toxicité, l'enjeu de la méthode analytique est la capacité à différencier la fixation entre le chrome (III) et le chrome (VI).

3.3.1 Dosage du chrome dans l'eau Milli-Q

CONDITIONS OPERATOIRES

Résine : On Guard-M

Formes de la résine : NH_4^+ , H^+

Concentration des métaux en solution ($\mu\text{g/L}$) : 100

Volume percolé (mL) : 100

Vitesse de percolation (mL/mn) : 15

Eléments dosés : Cr, Fe

Gamme de pH : 3

Tampons utilisés : $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{HPO}_4$, HCl

Matrice dosée : Eau Milli-Q

Nombre de percolations : 20

Test sur le Chrome (III)

Ce test a permis d'étudier parallèlement l'éventuel rôle d'inhibition du tampon sur l'efficacité de fixation des métaux (figure 19). Pour cela, on a testé deux solutions d'eau Milli-Q contenant pour l'une du tampon $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{HPO}_4$ (0.5 M) et l'autre de l'acide chlorhydrique (0.80 μL d'acide chlorhydrique à 36 %).

Les résultats montrent une différence significative quelque soit la forme de résine. En effet, sans la présence de tampon, les efficacités de fixation du chrome (III) atteignent 86 ± 2 % pour la forme «ammonium» et 90 ± 1 % pour la forme «hydrogène». L'ajout de tampon fait chuter l'efficacité à 57 ± 15 % pour la forme «ammonium» et 71 ± 2 % pour la forme «hydrogène».

Les résultats obtenus concordent avec une efficacité de fixation du chrome (III) de 90 % citée par Hirata et al (2000).

En ce qui concerne la forme (NH_4^+ ou H^+) de la résine On Guard-M. Celle-ci n'apparaît pas comme primordiale. La différence entre les deux est cependant perceptible avec une efficacité légèrement meilleure pour la forme «hydrogène» (figure 19).

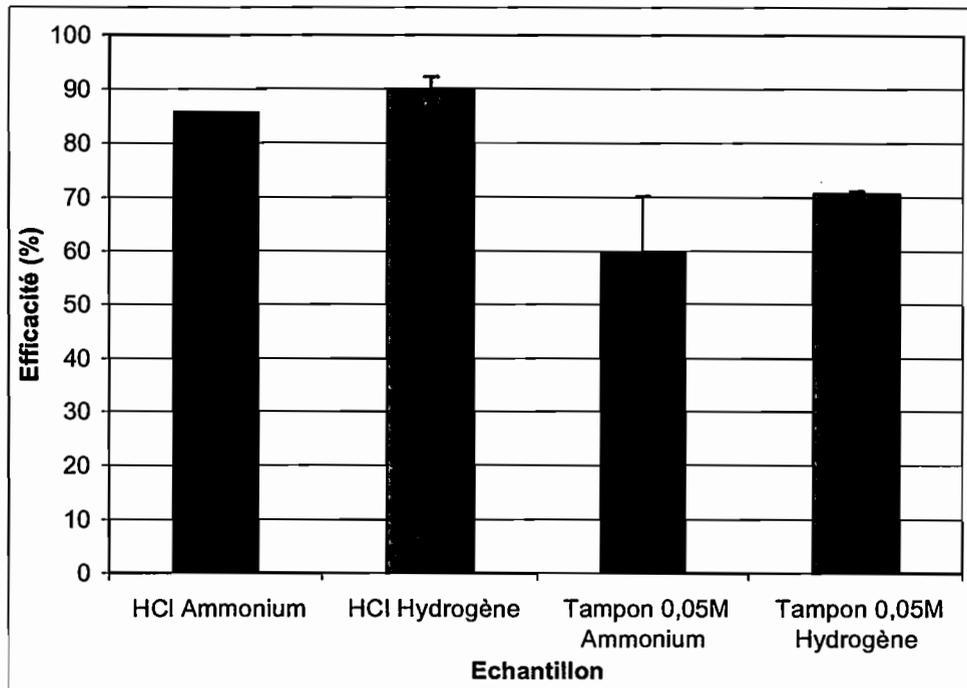


Figure 19: Efficacité de fixation du Cr (III) en fonction de la forme de résine et de la présence de tampon

(HCl = Ajout d'acide chlorhydrique, tampon 0.5 M = H_3PO_4/HPO_4 , Ammonium = forme de la résine «ammonium», Hydrogène = forme de la résine «hydrogène»).

Test sur le Chrome VI

CONDITIONS OPERATOIRES

Résine : On Guard-M

Formes de la résine : NH_4^+ , H^+

Concentration des métaux en solution ($\mu g/L$) : 100

Volume percolé (mL) : 100

Vitesse de percolation (mL/mn) : 15

Éléments dosés : Cr, Fe

Gamme de pH : 3

Tampons utilisés : H_3PO_4/HPO_4 , HCl

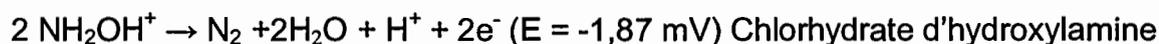
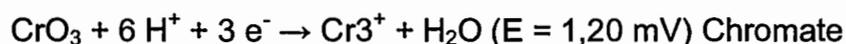
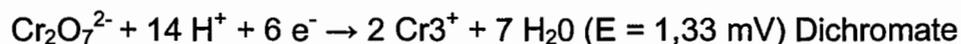
Matrice dosée : Eau Milli-Q

Nombre de percolations : 32

Ce test répond à plusieurs objectifs étant d'une part de vérifier que le chrome (VI) ne se fixe pas sur la résine On Guard-M (figure 20), d'autre part de mettre en évidence le dosage du chrome (VI) après réduction en chrome (III).

Les résultats sont concluants quelque soit la forme de résine et la présence ou non d'un tampon. Pour la forme «ammonium», les efficacités de fixation du chrome (VI) sont de 8 ± 11 % sans ajout de tampon et de 5 ± 2 % avec tampon. Ces résultats sont similaires avec la forme «hydrogène», avec 4 ± 1 % sans tampon et 4 ± 1 % avec tampon. Le chrome (VI) nécessite l'utilisation d'un réducteur permettant sa réduction totale. Le réducteur sélectionné est le chlorhydrate d'hydroxylamine (NH_2OH^+-HCl),

sa réaction est instantanée et totale (Legrand, 2005) selon les demis équations suivantes :



Réduction du dichromate et du chromate avec le réducteur :

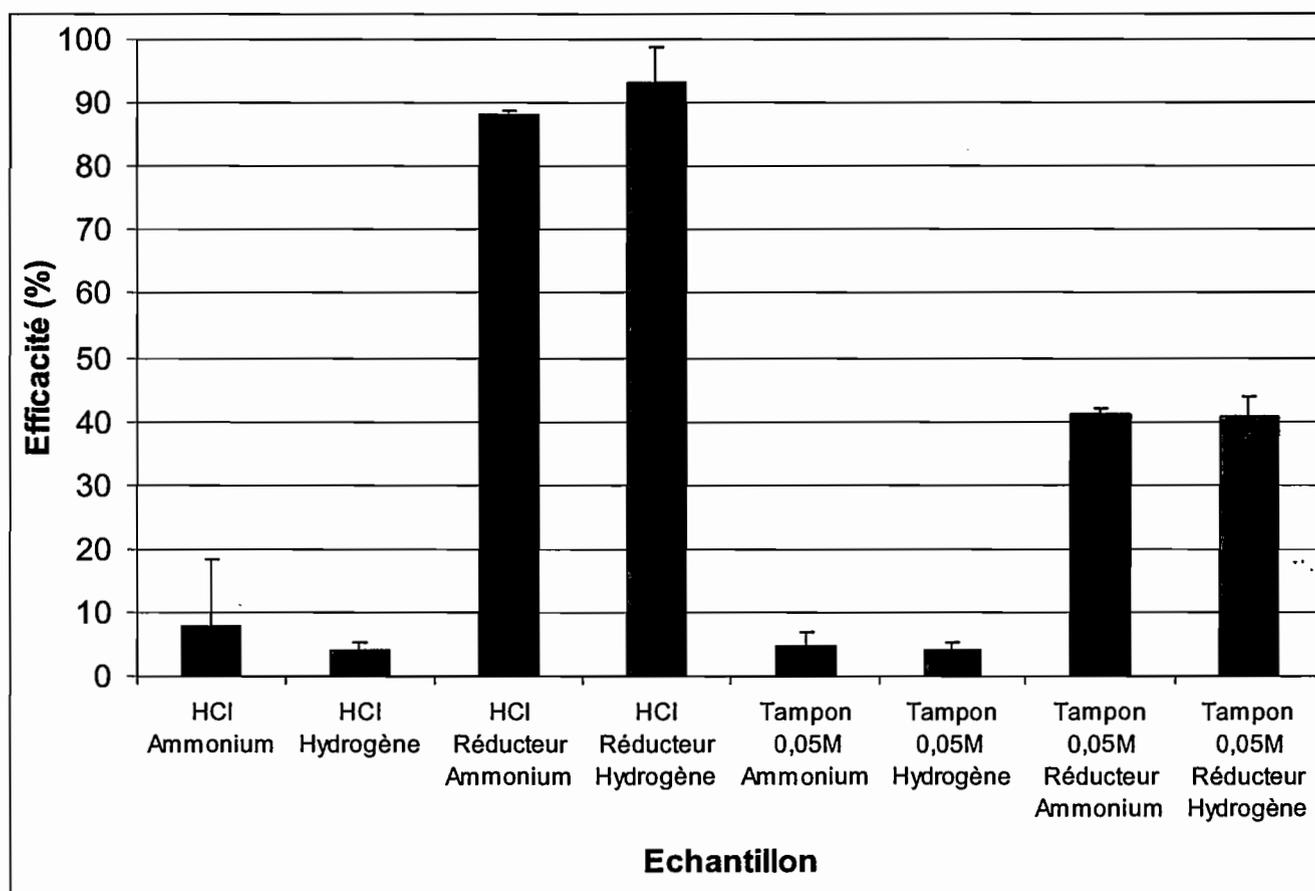
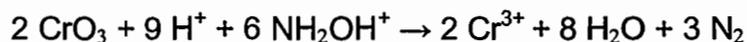


Figure 20: Efficacité de fixation du Cr VI avec la présence d'un réducteur en fonction de la forme de résine et de la présence de tampon en eau Milli-Q

(HCl = Ajout d'acide chlorhydrique, tampon 0.5 M = H₃PO₄/HPO, Ammonium = Forme de la résine «ammonium», Hydrogène = Forme de la résine «hydrogène», Réducteur = Chlorhydrate d'hydroxylamine NH₂OH⁺ (5 mmol))

Sans ajout de tampon, le rendement de fixation est de 90±2 % pour la forme «ammonium» et 93±6 % pour la forme «hydrogène». La constatation est similaire concernant l'effet inhibiteur du tampon sur l'efficacité de fixation du chrome (III) sur la

résine On Guard-M. On observe une baisse importante de la fixation qui chute à 41 ± 1 % pour la forme «ammonium» et 41 ± 3 % pour la forme «hydrogène».

Les deux formes de la résine On Guard-M permettent d'obtenir des résultats d'efficacité de fixation du chrome (III/VI) relativement similaires quelque soit la forme employée (NH_4^+ , H^+).

La possibilité de réduire le chrome (VI) et l'obtention d'une efficacité de fixation importante dans l'eau Milli-Q sont encourageantes, il reste à vérifier si les résultats se confirment pour de l'eau de mer artificielle.

3.3.2 Dosage du chrome dans l'eau de mer artificielle

CONDITIONS OPERATOIRES

Résine : On Guard-M

Formes de la résine : NH_4^+ , H^+

Concentration des métaux en solution ($\mu\text{g/L}$) : 100

Volume percolé (mL) : 100

Vitesse de percolation (mL/mn) : 15

Éléments dosés : Cr, Fe

Gamme de pH : 3

Tampons utilisés : $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{HPO}_4$, HCl

Matrice dosée : Eau de mer artificielle (26.96 g.L^{-1} NaCl, 3.17 g.L^{-1} MgCl_2 , 0.78 g.L^{-1} CaCl_2 , 0.76 g.L^{-1} KCl)

Nombre de percolations : 20

Test sur le chrome (III)

Les résultats d'analyse (figure 21) montrent une chute de 49 % pour la forme «ammonium» et de 63 % pour la forme «hydrogène», baisse qui est observable pour les solutions tamponnées avec 35 % pour la forme «ammonium» et de 58 % pour la forme «hydrogène».

Les résultats démontrent bien la complexité des dosages dans une forte matrice saline comme de l'eau de mer artificielle dont les ions majeurs (Na^+ , Ca^{2+} , ...) entre en compétition avec les ions métalliques. Citons par exemple le fer, subissant une chute de 9 % en passant de 92 ± 2 % à 83 ± 6 % pour la forme «hydrogène» sans tampon.

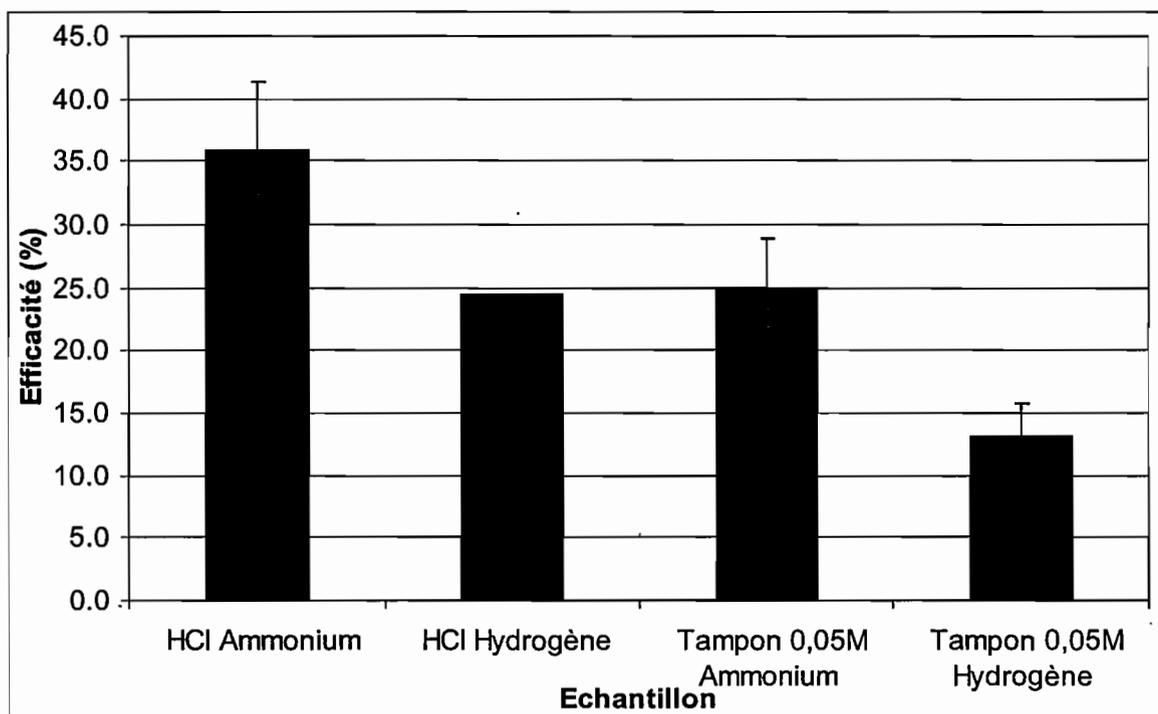


Figure 21: Efficacité de fixation du Cr (III) en fonction de la forme de résine et de la présence de tampon avec On Guard-M à l'eau de mer artificielle

(HCl = Ajout d'acide chlorhydrique, tampon 0.5 M = H_3PO_4/HPO_4 , Ammonium = forme de la résine « ammonium », Hydrogène = forme de la résine « hydrogène »).

Test sur le chrome VI

CONDITIONS OPERATOIRES

Résines : On Guard-M

Formes de la résine : NH_4^+ , H^+

Concentration des métaux en solution ($\mu g/L$) : 100

Volume percolé (mL) : 100

Vitesse de percolation (mL/mn) : 15

Éléments dosés : Cr, Fe

Gamme de pH : 3

Tampons utilisés : H_3PO_4/HPO_4 , HCl

Matrice dosée : Eau de mer artificielle ($26.96 g.L^{-1}$ NaCl, $3.17 g.L^{-1}$ $MgCl_2$, $0.78 g.L^{-1}$ $CaCl_2$, $0.76 g.L^{-1}$ KCl)

Nombre de percolations : 32

Le chrome (VI) dans l'eau de mer artificielle ne se fixe pas sur la résine On Guard-M avec ou sans ajout de tampon et quelque soit la forme de la résine :

- La forme «hydrogène», on obtient une efficacité de fixation de chrome (III) de 4 ± 1 % sans tampon et 5 ± 1 % avec tampon ;
- La forme «ammonium», les rendements de fixation sont de 2 ± 0.1 % sans tampon et de 2 ± 0.3 % avec tampon.

Les tendances obtenues en eaux de mer artificielle (figure 22) concordent avec celles obtenus en eau Milli-Q. Toutefois les efficacités de fixation du chrome (VI) réduit en chrome (III) sont bien plus faibles à cause sûrement de l'effet matrice :

- Pour la forme «ammonium», l'efficacité de fixation n'atteint que les 29±2 % sans tampon et 8±1 % avec tampon
- La forme «hydrogène» obtient une efficacité de fixation de 27±1% sans tampon et 8±1 % avec tampon.

Les résultats démontrent de nouveau la complexité des dosages dans une matrice d'eau de mer artificielle en diminuant les efficacités de fixation du chrome (VI) de 59 % pour la forme «ammonium» et de 66 % pour la forme «hydrogène».

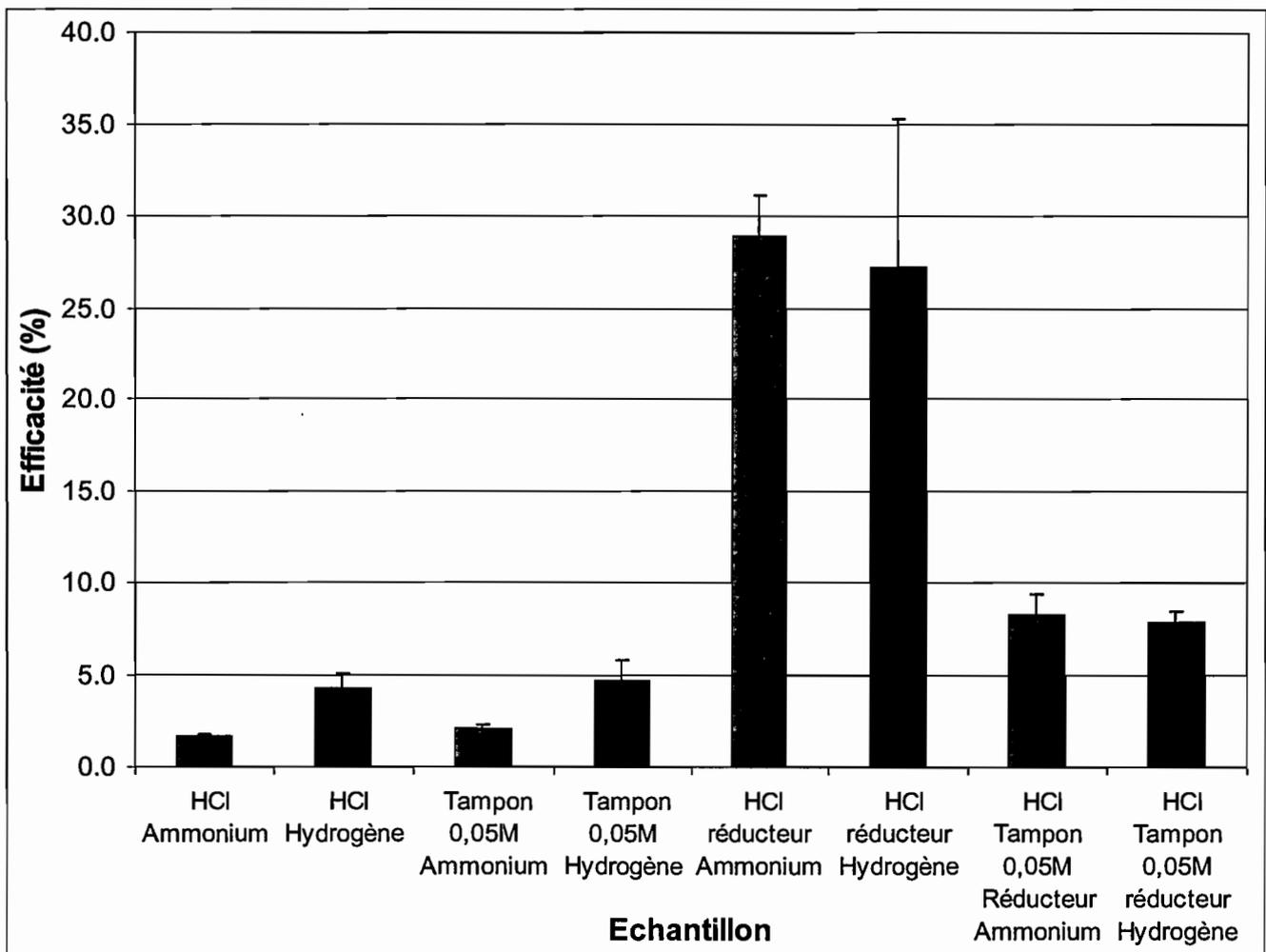


Figure 22: Efficacité du Cr VI en fonction de la forme de résine et de la présence de tampon sur On Guard-M à l'eau de mer artificielle

(HCl = Ajout d'acide chlorhydrique, tampon 0.5 M = H_3PO_4/HPO_4 , Ammonium = Forme de la résine «ammonium», Hydrogène = Forme de la résine «hydrogène», Réducteur = Chlorhydrate d'hydroxylamine NH_2OH^+ (5 mmol))

3.4 Optimisation de la méthode analytique

3.4.1 Influence du volume d'élution

CONDITIONS OPERATOIRES

Résine : On Guard-M

Forme de la résine : H⁺

Concentration des métaux en solution (µg/L) : 100

Volume percolé (mL) : 100

Vitesse de percolation (mL/mn) : 5

Éléments dosés : Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Zn

Gamme de pH : 3

Tampon utilisé : HCl

Matrice dosée : Eau de mer artificielle (26.96 g.L⁻¹ NaCl, 3.17 g.L⁻¹ MgCl₂, 0.78 g.L⁻¹ CaCl₂, 0.76 g.L⁻¹ KCl)

Nombre de percolations : 3

Pour optimiser l'efficacité de la méthode, il est nécessaire de s'assurer que l'élution des métaux soit complète. Dans ce but, une deuxième élution de 5 mL a été conduite successivement pour ces trois résines testées. Le volume de 5 mL de HNO₃ (2M) semble bien suffisant pour permettre une élution correcte, les quantités de métaux extraits lors de la deuxième élution ne dépassent pas les 1 %.

3.4.2 Optimisation de la vitesse de percolation

CONDITIONS OPERATOIRES

Résine : On Guard-M

Forme de la résine : H⁺

Concentration des métaux en solution (µg/L) : 100

Volume percolé (mL) : 100

Vitesses de percolation (mL/mn) : 5, 10, 15

Élément dosé : Cr

Gamme de pH : 3

Tampon utilisé : H₃PO₄/HPO₄

Matrices dosées : Eau de mer artificielle (26.96 g.L⁻¹ NaCl, 3.17 g.L⁻¹ MgCl₂, 0.78 g.L⁻¹ CaCl₂, 0.76 g.L⁻¹ KCl), Eau de mer du port de Nouméa

Nombre de percolations : 48

L'influence de la vitesse de percolation a été testée sur de l'eau de mer artificielle et de l'eau de mer prélevée dans le port de Nouméa (figure 23). Ils en résultent que pour tous les éléments étudiés, les efficacités de fixation des métaux restent relativement identiques entre 5 et 15 mL/mn. Les tests montrent donc que la vitesse de percolation ne semble par avoir d'influence dans les deux matrices dosées, l'eau de mer artificielle et l'eau de mer,

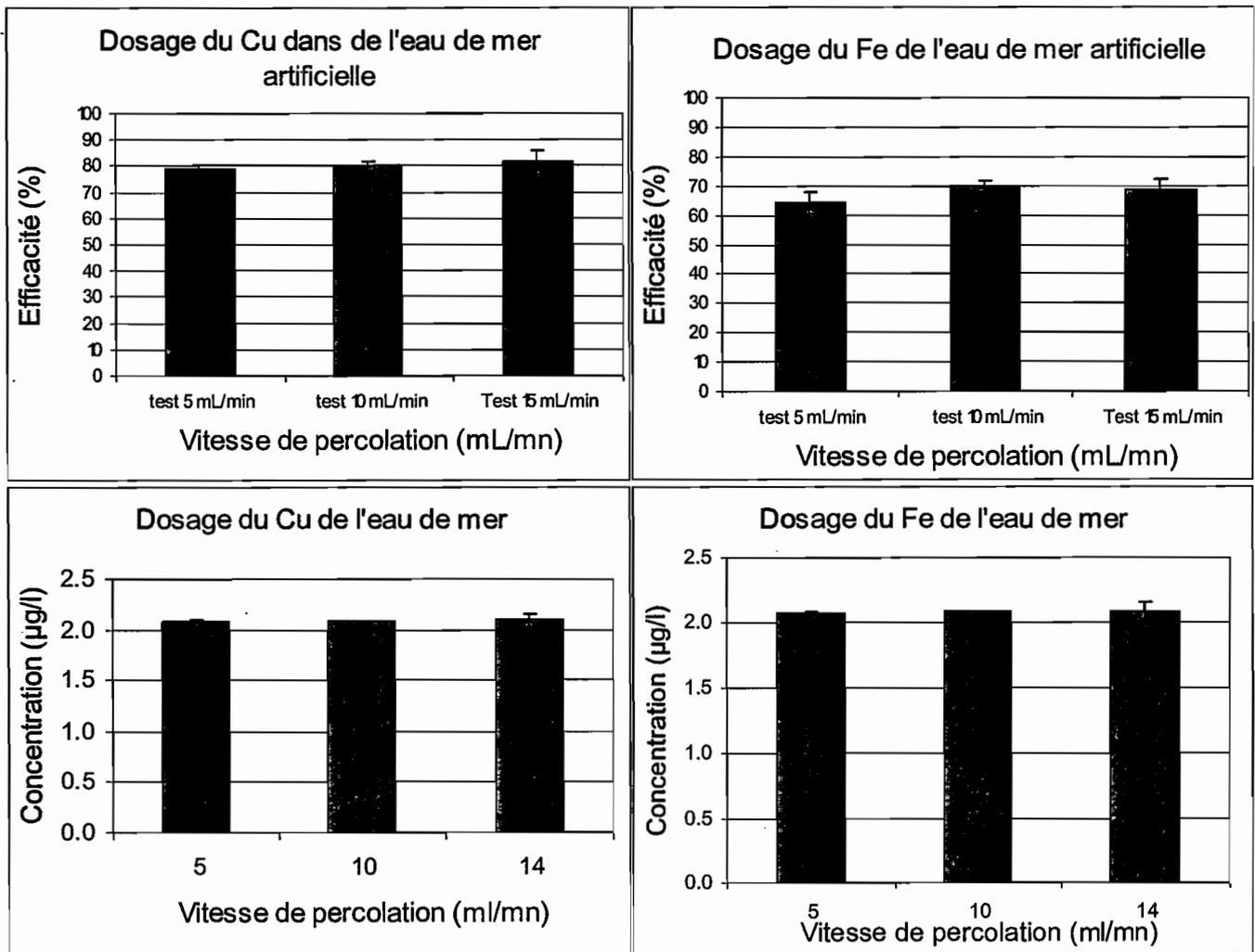


Figure 23 : Concentration de métaux percolés ou leurs efficacités fixation en fonction de la vitesse dans de l'eau de mer artificielle et dans de l'eau de mer

3.4.3 Rinçage des résines

CONDITIONS OPERATOIRES

Résines : On Guard-M

Forme de la résine : H⁺

Concentration des métaux en solution (µg/L) : 100

Volume percolé (mL) : 100, 200, 300

Vitesse de percolation (mL/mn) : 15

Élément dosé : Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Zn

Gamme de pH : 3

Tampons utilisés : HCl

Matrices dosées : Eau de mer artificielle (26.96 g.L⁻¹ NaCl, 3.17 g.L⁻¹ MgCl₂, 0.78 g.L⁻¹ CaCl₂, 0.76 g.L⁻¹ KCl), Eau de mer du port de Nouméa

Nombre de percolations : 24

D'un point de vue méthodologique, la présence de sels (NaCl, MgCl₂, CaCl₂, KCl) peut générer des interférences qui vont nuire à la qualité de l'analyse. Un rinçage préalable des résines pourrait diminuer considérablement la concentration en sels, mais il reste à vérifier que les métaux ne sont entraînés dans l'eau de rinçage (Eau Milli-Q). Un test (figure 24) a donc été réalisé pour observer si un rinçage améliorerait l'intensité du signal de détection au niveau de l'ICP AES. Ce rinçage semble améliorer le dosage des métaux puisque les concentrations mesurées sont plus élevées. Ainsi, par l'intermédiaire d'un gain de l'intensité du signal, l'efficacité apparente augmente en passant de 20±4 % à 29±2 %.

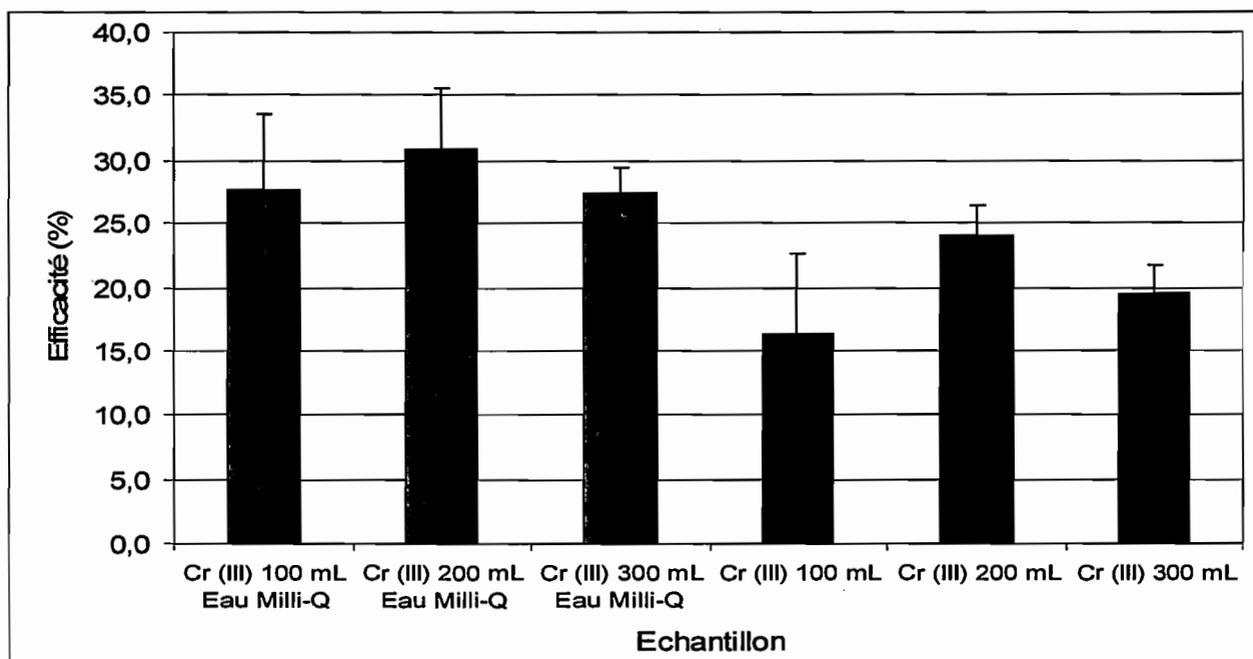


Figure 24 : Efficacité de fixation Cr (III) en fonction du rinçage et du volume sur On Guard-M

IV) Conclusion

Les résultats obtenus pour la globalité des tests sur la résine On Guard-M sont résumés dans le tableau 5 où figurent les conditions opératoires optimales dans le cadre de l'étude et les efficacités qui en résultent :

Tableau 5 : Tableau récapitulatif des performances de la résine On Guard-M.

		Cr		Ni	Fe	Co	Pb	Mn	Cu
Niveau d'oxydation		(III)	(VI)	(II)	(II)	(II)	(II)	(II)	(II)
Eau Milli-Q	Forme	H ⁺	H ⁺		H ⁺				
	pH optimum	3	3		3				
	Tampon	HCl*	HCl*		HCl*				
	Réducteur (5 mmol)		NH ₂ OH ⁺						
	Vitesse (mL/mn)	5 à 15	5 à 15		5 à 15				
	Efficacité (en %)	90±1 %	93±6 %		92± 2 %				
Eau artificielle	Forme	H ⁺	H ⁺	NH ₄ ⁺	NH ₄ ⁺	NH ₄ ⁺	NH ₄ ⁺	NH ₄ ⁺	NH ₄ ⁺
	pH optimum	3	3	7 à 9*	3	7 à 9*	4 à 9*	6 à 9*	3
	Tampon	HCl*	HCl*	NH ₄ Cl / NH ₃	H ₃ PO ₄ / HPO ₄ ⁻	CH ₃ COOH / CH ₃ COO ⁻	CH ₃ COOH / CH ₃ COO ⁻	CH ₃ COOH / CH ₃ COO ⁻	H ₃ PO ₄ / HPO ₄ ⁻
	Réducteur (5 mmol)		NH ₂ OH ⁺						
	Vitesse (mL/mn)	5 à 10	5 à 10	5 à 15	5 à 15	5 à 15	5 à 15	5 à 15	5 à 15
	Volume percolé (mL)	100 à 400							
	Efficacité (en %)	35±9 %	29±2 %	92±1 %	83±6 %	82±5 %	86±2 %	77±5 %	100 %

(*) = Présence d'un plateau

(*) = L'acide chlorhydrique n'a pas les propriétés d'un tampon mais permet d'abaisser le pH à 3.

La résine On Guard-M correspond à nos attentes, les efficacités de fixations obtenues pour les éléments dosés sont globalement satisfaisantes (> 80%). En effet, pour le cas du chrome (III/VI), les rendements de fixation restent insuffisants ($\approx 35\%$), des améliorations doivent donc être apportées pour obtenir de meilleurs résultats. Par ailleurs, des tests supplémentaires pour optimiser d'une manière générale la méthode analytique pourraient encore être conduits :

- Augmenter la vitesse de percolation ;
- Affiner les gammes des pH d'efficacité de fixation des métaux (vérifier les rendements à pH 10,...) ;
- Travailler sur l'action du rinçage pour améliorer l'intensité du signal de l'ICP AES,....

Un problème important est à prendre en compte le vieillissement des résines. La meilleure solution serait l'utilisation unique des résines, mais le coût de l'analyse serait excessif. Par des tests, il sera donc intéressant de connaître le nombre de percolations maximales que peut supporter une cartouche de résine.

Pour l'instant, l'utilisation de tampon a été abandonnée notamment pour le chrome en raison de la forte chute d'efficacité que son utilisation entraîne. Il serait judicieux d'expérimenter d'autres tampons ayant moins d'influence sur l'efficacité de fixation en raison de leur effet complexant avec les métaux (Ex. : les acétates).

Pour traiter les prélèvements d'eau de mer, le laboratoire a mis en place une lampe à U.V, celle-ci a le rôle de détruire la matière organique. La matière organique a un rôle important d'absorption des métaux et peut changer significativement les résultats de l'analyse, la résine ne retenant pas les complexes organo-métalliques. La mise en place de ce dispositif permettra la mesure totale des métaux dissous.

Première application au dosage des métaux dans l'eau de mer

Le travail de terrain a consisté d'abord à effectuer des profils de caractérisations physico-chimiques de la colonne d'eau puis à prélever des échantillons d'eau de mer sur lesquelles un dosage des métaux a été réalisé. Ces échantillons ont permis de tester la validité de la technique de pré concentration sur résine échangeuse d'ions (On Guard-M).

Les profils obtenus avec la sonde CTD (Annexe 4) ont permis notamment de visualiser la répartition globale de la matière en suspension dans la colonne d'eau par l'intermédiaire du capteur de turbidité. La turbidité est un facteur important à connaître pour interpréter les concentrations en métaux dans les masses d'eau. Par exemple, le profil CTD de la baie de St Vincent (Annexe 4, Figure f), met en évidence la présence d'un néphéloïde benthique entre la profondeur de 10 mètres et le fond (≈ 12 mètres). Ce phénomène permet le transport de quantités de métal particulaire importantes dont une fraction se retrouve à l'état dissous.

Les résultats montrent que pour la plupart des métaux analysés, les concentrations les plus fortes sont enregistrées pour les eaux de la baie de St Vincent. Par exemple, les concentrations en manganèse et en fer (figure 25, Tableau 6) atteignent des valeurs moyennes respectives de $4,65 \pm 1,50 \mu\text{g/L}$ et $1,59 \pm 0,58 \mu\text{g/L}$. Pour les deux autres baies ces concentrations sont de $0,73 \pm 0,52 \mu\text{g/L}$ pour Mn et de $0,83 \pm 0,35 \mu\text{g/L}$ pour Fe.

Il en est de même pour les concentrations de nickel qui sont au maximum deux fois plus petites dans les baies de Boulari et de la Dumbéa.

Les variations temporelles des concentrations doivent être corrélées avec les autres paramètres décrits ci-dessus (CTD) pour être interprétés justement, les variations entre les prélèvements pouvant être importantes. Par exemple, le nickel ayant une moyenne de $4,65 \mu\text{g/L} \pm 1,50 \%$ peut atteindre ponctuellement des concentrations de $7,10 \mu\text{g/L}$.

La baie de Dumbéa est considérée comme un système témoin. Cependant les valeurs de concentrations en métaux sont supérieures à celles obtenues pour la baie de Boulari. L'industrialisation et l'urbanisation (anthropisation) de la baie peuvent être à l'origine de ces concentrations relativement élevées.

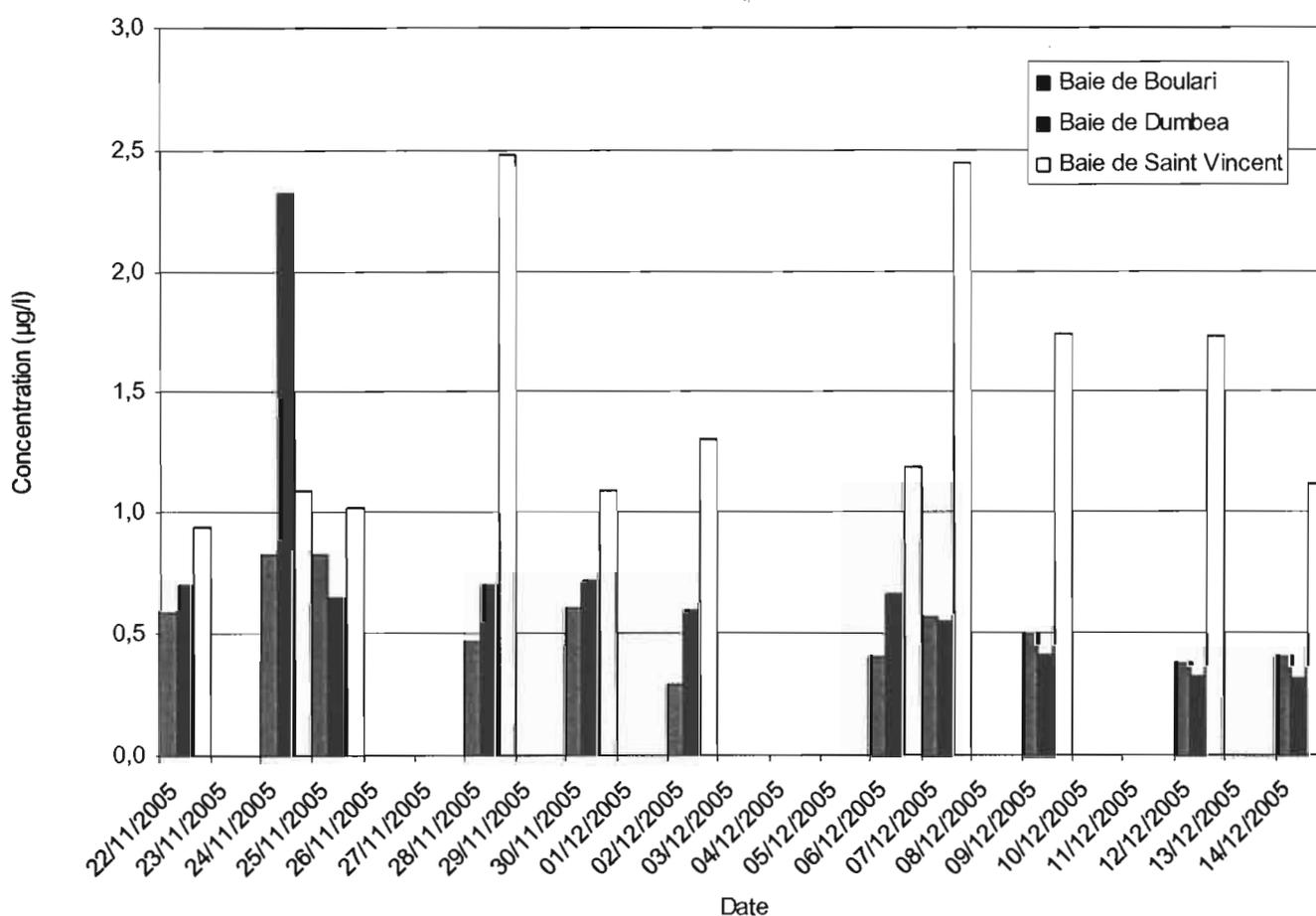


Figure 25: Histogramme de la concentration du manganèse ($\mu\text{g/L}$) selon les différentes dates de prélèvements de la campagne réalisée du 23 novembre au 14 décembre 2005.

Concentration ($\mu\text{g/L}$) des métaux

Eléments	Baie de Boulari		Baie de Dumbéa		Baie de Saint Vincent	
Ni	1,66	$\pm 0,80$	2,89	$\pm 1,18$	4,65	$\pm 1,50$
Mn	0,53	$\pm 0,17$	0,73	$\pm 0,52$	1,47	$\pm 0,53$
Cu	0,13	$\pm 0,09$	0,11	$\pm 0,06$	0,11	$\pm 0,08$
Fe	0,60	$\pm 0,36$	0,83	$\pm 0,35$	1,59	$\pm 0,58$

Tableau 6 : Concentrations ($\mu\text{g/L}$) des métaux dissous dans de l'eau de mer dans les trois baies du lagon sud ouest de la Nouvelle Calédonie. Percolation sur résine On Guard-M des échantillons issus de la campagne de novembre et décembre 2005 (moyenne réalisée sur 11 prélèvements).

Eléments	Baie de Boulari		Baie de Dumbéa		Baie de Saint Vincent	
	Min	Max	Min	Max	Min	Max
Ni	0,95	3,92	0,13	4,52	1,95	7,10
Mn	0,29	0,83	0,32	2,32	0,94	2,48
Cu	0,02	0,30	0,03	0,19	0,03	0,25
Fe	0,24	1,38	0,23	1,41	0,71	2,65

Tableau 7 : Concentrations maximales et minimales ($\mu\text{g/L}$) des métaux dissous dans de l'eau de mer dans les trois baies du lagon sud ouest de la Nouvelle Calédonie. Percolation sur résine On Guard-M des échantillons issus de la campagne de novembre et décembre 2005 (moyenne réalisée sur 11 prélèvements).

V) Références bibliographiques

Ball J.W., McCleskey R.B., 2003. "A new cation-exchange method for accurate field speciation of hexavalent chromium", Water Resources Division US Geological Survey, pp. 307-308.

Boss C.B., Fredeen K.J., 1999. "Concept, Instrumentation, and Techniques in Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry". Perkin Elmer, p. 16.

Bruland K.W, Riley J.P., Chester R., 1983. "Chemical Oceanography". Vol. 8, Academic Press, London, p.157.

Chester R., 1990. "Marine geochemistry", Department of earth Sciences. University of Liverpool, Edition Chapman & Hall, p. 55.

Chiffolleau J.P., 1994. "Le chrome en milieu marin". Repères Océan, Vol 8, Edition IFREMER, p. 43.

Gardner M.J., Ravenscroft J.E., Fresenius Z., 1996. Anal. Chem. 354 602.

Legrand H., 2005, "Développement d'un protocole de pré-concentration et spéciation du chrome ((III)/VI) pour le dosage en milieu marin", INTECHMER.

Moreton B., Fichez R., 2003, "Cycle du manganèse en milieu marin ", IRD

Mugo R.K., Orians K.J., 1993. "XXXXXX ".Anal. Chim., Acta 271.

Nriagu J.O., Nieboer E., 1988. "Chromium in the natural and Human Environment, Wiley. New York.

Posta J., Alimonti A., Petrucci F., Caroli S., 20 December 1995. "On-line separation and preconcentration of chromium species in seawater". Departement of inorganic and analytical chemistry, Lajos Kossuth University

Projet Goro Nickel, 2004. "Origine, nature et gravité de la pollution". Etude d'impact, tome 3, vol. 2, pp. 16 www.goronickel.nc

Richard F.C., Bourg C.M., 1991, "Aqueous geochemistry of chromium: a review". Wat. Res., vol. 25, No. 7, pp. 807-816.

Shizuko H., Kazuto H., Osamu S., Norihiro M., Masato A., 2000, "Determination of chromium (III) and total chromium in sea water by on-line column preconcentration inductively coupled plasma mass spectrometry", Chugoku National Industrial Research Institute.

Sirinawin W., Westerlund S., 1997, "Analysis and storage of samples for chromium determination in seawater, Analytica Chimica Acta", vol. 356, pp. 35-40.

Takeno N., 2005, "Atlas of Eh-pH diagrams. Intercomparison of thermodynamic databases. Geological Survey of Japan Open File Report (419), p.77.

VI) Table des figures

Figure 1: Arc Grande Terre et arc Loyauté sur la plaque australienne qui s'enfonce sous la plaque Pacifique à l'ouest du Vanuatu.

Figure 2 : Massif ultrabasique de Nouvelle Calédonie

Figure 3 : Production en millions de tonnes des ressources latérites

Figure 4 : Diagramme Eh/pH du chrome en solution aqueuse (Takeno, 2005)

Figure 5 : Localisation des trois baies d'études

Figure 6 : Photographie de la sonde SEABIRD, Modèle CTD 19 plus

Figure 7 : Photographie de bouteilles Go Flo

Figure 8 : Efficacité des différents tampons à leur pH d'action dans de l'eau de mer

Figure 9 : Schéma de la résine IC-H et sa composition

Figure 10 : Complexe formé avec le chrome (III) avec le groupe fonctionnel de sel tétrasodique

Figure 11 : Photographie du banc de percolation situé en salle blanche

Figure 12 : Photographie de l'ensemble du système de percolation.

Figure 13 : Représentation schématique de l'ICP AES

Figure 14: Photographie de la torche à plasma dans l'ICP AES

Figure 15: Rendement de fixation du cuivre, du cobalt, du chrome et du manganèse sur On Guard-H en fonction des pH dans l'eau de mer artificielle. Chaque point de mesure est composé de trois réplicats et encadré avec ses barres d'erreurs.

Figure 16: Efficacité de fixation du Cr (III) en fonction du volume pour la résine IC-H et On Guard-H

Figure 17: Rendement de fixation du cobalt, du manganèse, du cuivre et du fer en fonction du pH pour On Guard-M dans de l'eau de mer artificielle

Figure 18: Efficacité de fixation du Cr (III) sur On Guard-M sous forme H en fonction du volume

Figure 19: Efficacité de fixation du Cr (III) en fonction de la forme de résine et de la présence de tampon

Figure 20: Efficacité de fixation du Cr VI avec la présence d'un réducteur en fonction de la forme de résine et de la présence de tampon en eau Milli-Q

Figure 21: Efficacité de fixation du Cr (III) en fonction de la forme de résine et de la présence de tampon avec On Guard-M à l'eau de mer artificielle

Figure 22: Efficacité du Cr VI en fonction de la forme de résine et de la présence de tampon sur On Guard-M à l'eau de mer artificielle

Figure 23: Concentration de métaux percolés ou leurs efficacités fixation en fonction de la vitesse dans de l'eau de mer artificielle et dans de l'eau de mer

Figure 24: Efficacité de fixation Cr (III) en fonction du rinçage et du volume sur On Guard-M

Figure 25: Concentration du manganèse ($\mu\text{g/L}$) selon les différentes dates de prélèvements de la campagne précédente réalisée du 23 novembre au 14 décembre 2005.

VII) Table des tableaux

Tableau 1: Normes de largages des concentrations de métaux fixées par Goro Nickel

Tableau 2 : Différentes tampons à leur pH d'action dans de l'eau de mer

Tableau 3 : Caractéristiques de la résine IC-H selon le fabricant

Tableau 4: Concentrations moyennes en $\mu\text{g/L}$ de certains éléments métalliques dans de l'eau de mer (Chester, 1990 et des limites de détection de l'ICP AES (Charles, 1999) Dans le mode axial, on diminue de 10 fois la limite de détection.

Tableau 5 : Récapitulatif des performances de la résine On Guard-M

Tableau 6 : Concentrations ($\mu\text{g/L}$) des métaux dissous obtenues par percolation sur On Guard-M dans de l'eau de mer issue de trois baies du sud ouest de la Nouvelle Calédonie durant la campagne précédente de novembre et décembre 2005 (moyenne réalisée sur 11 prélèvements).

Tableau 7 : Concentrations maximales et minimales ($\mu\text{g/L}$) obtenues par percolation sur On Guard-M dans de l'eau de mer issue de trois baies du sud ouest de la Nouvelle Calédonie durant la campagne précédente de novembre et décembre 2005 (Résultats sur 11 prélèvements).

VIII) Annexes

Annexe 1 : Carte descriptive de la géologie de la Nouvelle Calédonie et profil d'une séquence latéritique

Figure a : Profil latéritique de Goro

Figure b : Carte descriptive de la géologie de la Nouvelle Calédonie

Annexe 2 : Présentation des différents tampons et leurs caractéristiques

Tableau a : Récapitulatif des différents tampons et de leurs caractéristiques

Annexe 3 : Présentation du logiciel Win Lab On line et d'une courbe de calibration de l'élément cuivre.

Figure c : Courbe de calibration du cuivre sur le logiciel Win Lab 32 On Line

Annexe 4 : Présentation des profils CTD des trois baies d'études

Figure d : Profil CTD de la baie de Boulari

Figure e : Profil CTD de la baie de Dumbéa

Figure f : Profil CTD de la baie de St Vincent

Annexe 1 : Carte descriptive de la géologie de la Nouvelle Calédonie et profil d'une séquence latéritique

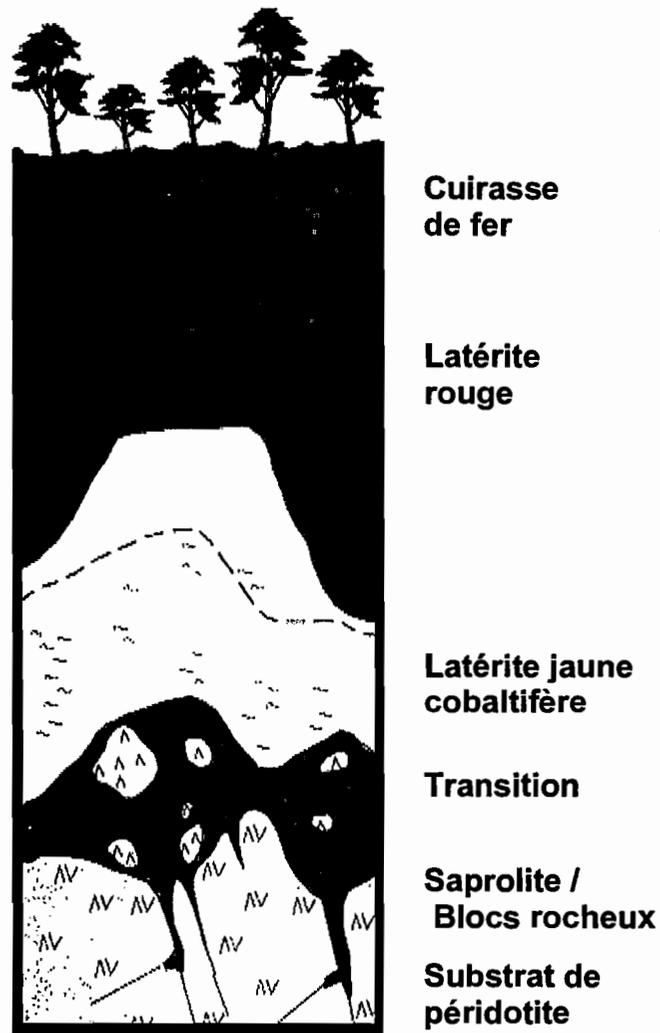


Figure a : Profil latéritique de Goro

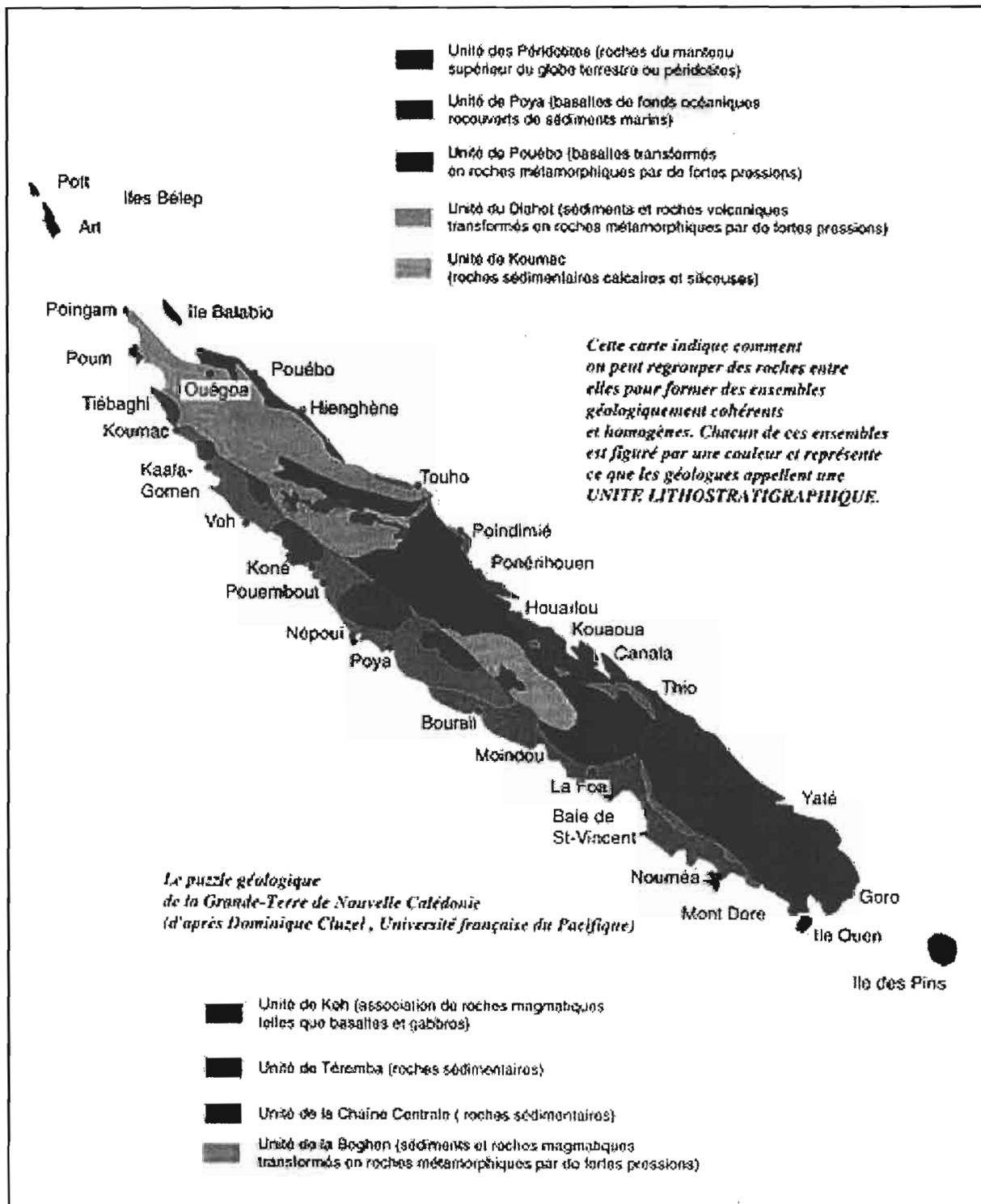


Figure b: Carte descriptive de la géologie de la Nouvelle Calédonie

Annexe 2 : Présentation des différents tampons et leurs caractéristiques

Tableau a: Tableau récapitulatif des différents tampons et de leurs caractéristiques

Tampon	Espèce chimique	Molarité (en M)	Ka	pKa	pH
H ₃ PO ₄ /HPO ₄ ⁻	H ₃ PO ₄	0.7	7.11E-03	2.148	2.00
	HPO ₄ ⁻	0.50			
H ₃ PO ₄ /HPO ₄ ⁻	H ₃ PO ₄	0.07			3.00
	HPO ₄ ⁻	0.50			
CH ₃ COOH/CH ₃ COO ⁻	CH ₃ COOH	2.7	1.80E-05	4.745	4.01
	CH ₃ COO ⁻	0.50			
CH ₃ COOH/CH ₃ COO ⁻	CH ₃ COOH	0.3			4.97
	CH ₃ COO ⁻	0.50			
CH ₃ COOH/CH ₃ COO ⁻	CH ₃ COOH	0.03			5.97
	CH ₃ COO ⁻	0.50			
CH ₃ COOH/CH ₃ COO ⁻	CH ₃ COOH	0.003	6.97		
	CH ₃ COO ⁻	0.50			
NH ₄ Cl/NH ₃	NH ₄ Cl	0.5	5.70E-10	9.244	8.02
	NH ₃	0.030			
NH ₄ Cl/NH ₃	NH ₄ Cl	0.5			9.02
	NH ₃	0.300			

Annexe 3 : Présentation du logiciel Win Lab On line et d'une courbe de calibration de l'élément cuivre.

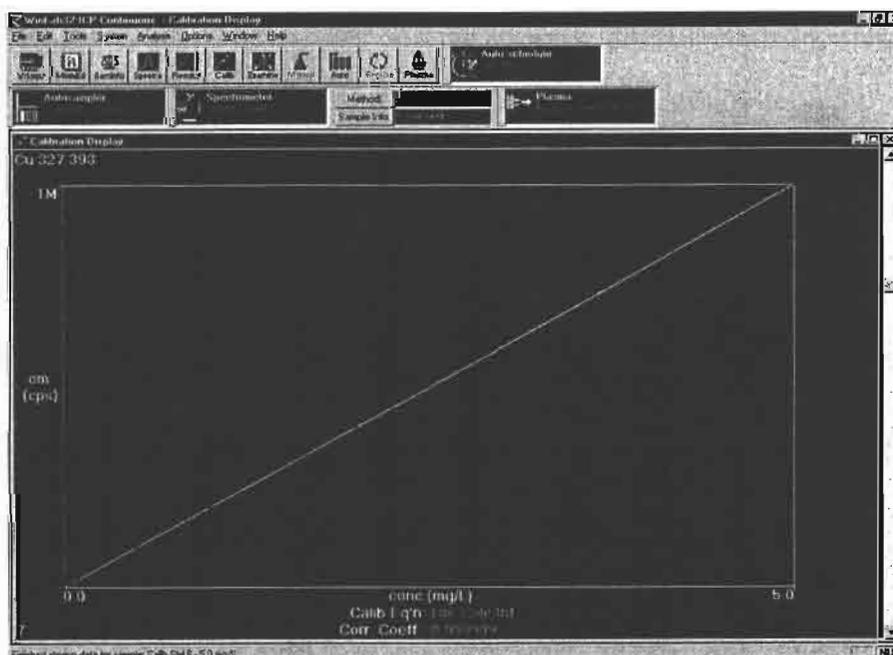


Figure c : Courbe de calibration du cuivre sur le logiciel Win Lab 32 On Line

Annexe 4 : Présentation des profils CTD des trois baies d'études

Baie de Boulari

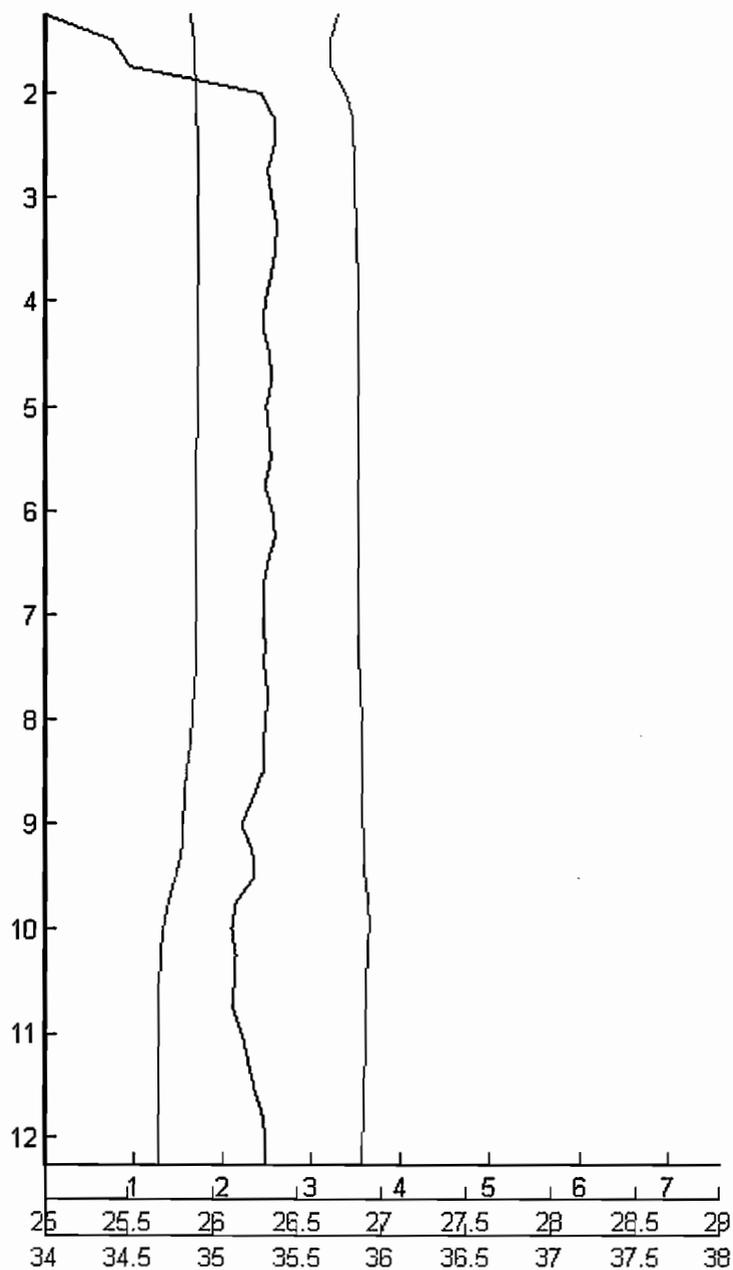


Figure d : Profil CTD de la baie de Boulari

Courbe bleu clair = Salinité (‰)

Courbe verte = Température (°C)

Courbe bleu foncé = Turbidité (en FTU) 1 FTU \approx 1 mg/L

Baie de Dumbéa

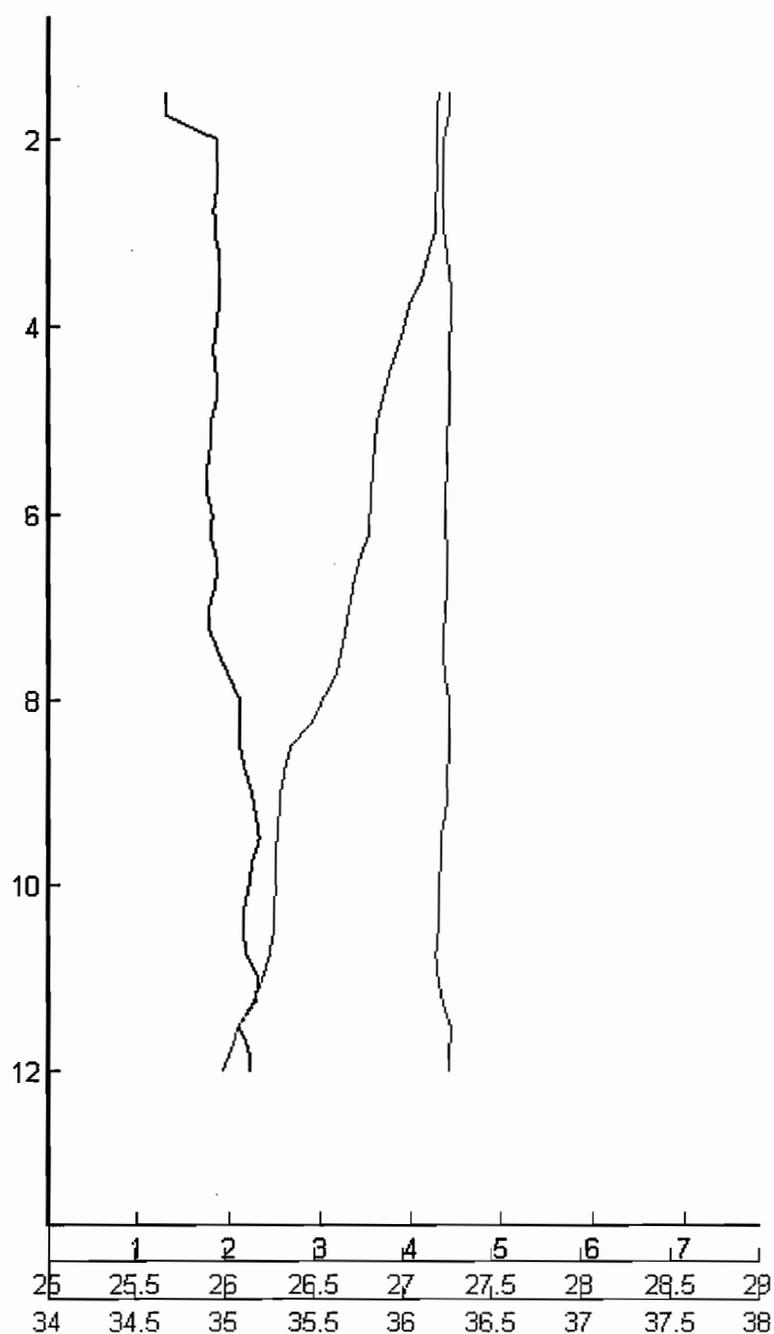


Figure e : Profil CTD de la baie de Dumbéa

Courbe bleu clair = Salinité (‰)

Courbe verte = Température (°C)

Courbe bleu foncé = Turbidité (en FTU) 1 FTU \approx 1 mg/L

Baie de St Vincent

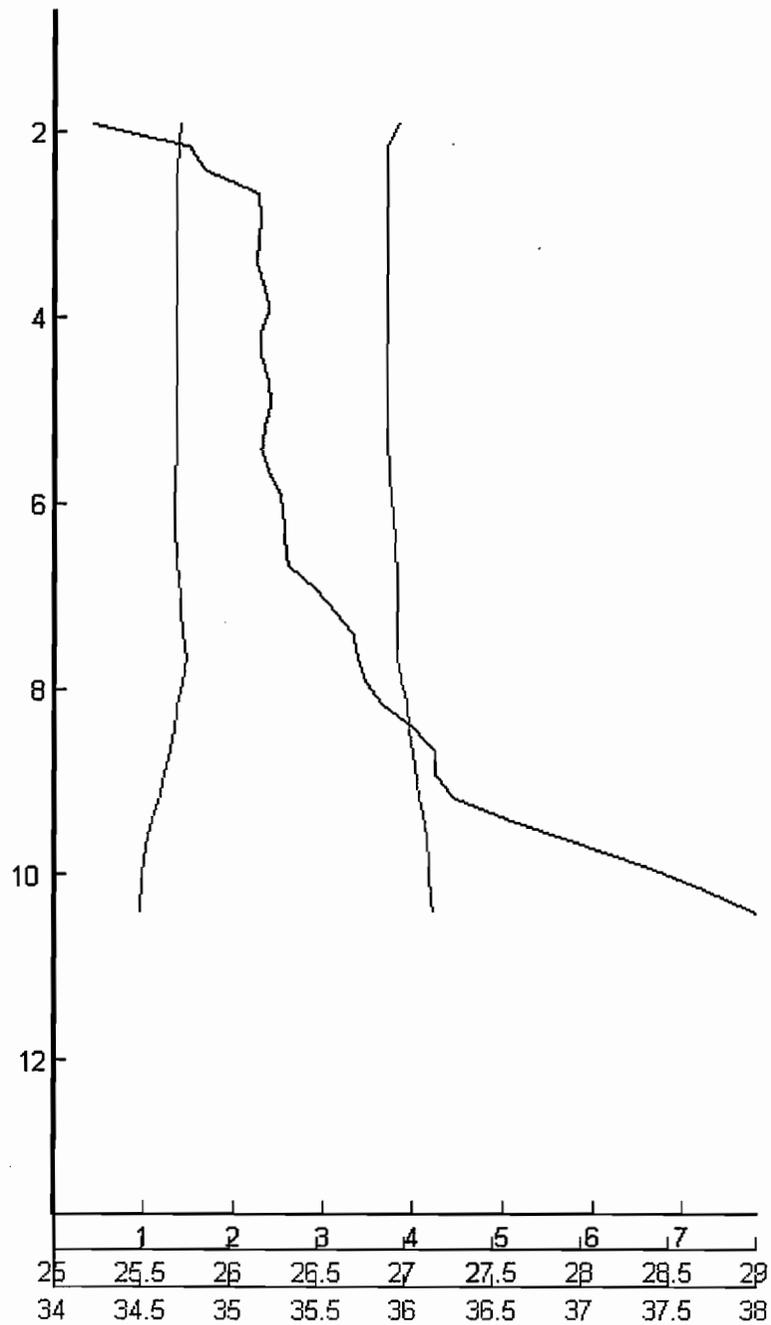


Figure f : Profil CTD de la baie de St Vincent

Courbe bleu clair = Salinité (‰)

Courbe verte = Température (°C)

Courbe bleu foncé = Turbidité (en FTU) 1 FTU ≈ 1 mg/L

Résumé

Le dosage des métaux dans l'eau de mer présente des grandes difficultés liés à deux paramètres importants : la complexité de la forte matrice saline et la présence des métaux à l'état d'ultra traces. Pour analyser ces ultra traces à l'ICP AES, l'étape de pré-concentration est primordiale tout en essayant de limiter les interférences spectrales liées à l'eau de mer. Pour répondre à cet objectif, le laboratoire CAMELIA a mis en place une technique analytique de pré-concentration/élution par résine échangeuse d'ions. Cette méthode analytique entre dans un cadre environnemental d'impacts d'un projet minier en élaboration. Il consiste à la mise en place d'une usine d'extraction de nickel et de cobalt par dissolution acide sous pression.

Le travail consiste à optimiser la fiabilité de la méthode analytique en réalisant des tests sur différentes résines : des résines cationiques fortes (On Guard-H et IC-H) et une résine chelatantes (On Guard-M). L'étude porte sur le comportement des métaux avec leur aptitude à la fixation sur les différentes résines décrites ci-dessus. Notre travail est axé principalement sur le chrome mais d'autres métaux sont étudiés (le manganèse, le cuivre, le fer, le cobalt, le nickel, le plomb et le zinc). Les essais de dosages des métaux s'effectuent dans différentes matrices de l'eau Milli-Q en passant à l'eau de mer artificielle pour atteindre une matrice encore plus complexe, l'eau de mer,

On s'intéresse également à la séparation des éléments par leurs niveaux d'oxydation notamment pour le chrome, manganèse et le fer.

Mots clés = pré-concentration, résines, métaux, matrice saline, spéciation.

Abstract

The determination of dissolved metal concentrations in seawater is challenging due to the presence of a strong saline matrix and extremely low metal concentrations present. In order to accurately analyse these elements using ICP-AES it is necessary to perform a preconcentration step to minimise spectral interferences caused by the matrix elements.

As a response to these difficulties the laboratory CAMELIA has developed a preconcentration and elution technique using exchange resins. This analytical technique will be used to assess the environmental impact of a nickel mining project currently undergoing construction in the South of New Caledonia.

Initially, the feasibility of a number of different resins: strong cation (OnGuard II H and IC-H) and one chelating resin (OnGuard II M) were examined. Each resins ability to retain dissolved metals was studied and chemical conditions optimised (pH, speed, reagents, etc). This study principally focused on the determination of dissolved chromium; however a number of metals (manganese, copper, iron, cobalt, nickel, lead and zinc) were also investigated. Tests were conducted in a simple Milli-Q matrix to begin with, followed by tests in a more complex artificial seawater matrix.

The determination of dissolved metals species present in different oxidation states, particular for Chromium, Iron and Manganese, was also investigated.

Keywords = preconcentration, resins, metals, saline matrix, speciation.