

Détermination des ions nitrite et ammonium dans les eaux de puits de Pikine (Dakar) par la chromatographie ionique

Abdoulaye DIOP (1), P. PASTORE (2) et F. MAGNO (3)

(1) Département de chimie, faculté des Sciences, université Cheikh Anta Diop de Dakar (Sénégal).

(2) Département de Chimie Inorganique Métallorganique et Analytique, Via Marzolo 1.

(3) Université de Padova (Italie).

RÉSUMÉ

La chromatographie ionique est mise en œuvre pour déterminer la teneur en ions nitrite et ammonium dans 14 échantillons d'eau de puits de la commune de Pikine (Dakar). Ces deux espèces ont été détectées par absorptiométrie UV directe à la sortie de la micro-membrane de suppression. Les limites de détection obtenues par cette méthode sont 0,01 ppm (nitrite) et 0,002 ppm (ammonium).

MOTS CLÉS : Chromatographie ionique – Ion nitrite – Ion ammonium – Détection UV directe.

ABSTRACT

DETERMINATION OF NITRITE AND AMMONIUM IONS IN PIKINE (DAKAR) WELL-WATERS BY ION CHROMATOGRAPHY

A spectrophotometric detection procedure for the high performance ion chromatographic determination of nitrite and ammonium ions contents in 14 specimens of water from the wells of Pikine (Dakar) is presented.

These ions were detected through direct mode UV absorbance when coming out of the micro-membrane suppressor. The detection limits are 0.01 ppm and 0.002 ppm, respectively.

KEY WORDS : Ion chromatography – Nitrite and ammonium ions – Direct spectrophotometric detection.

INTRODUCTION

La chromatographie ionique a vu le jour en 1975 lorsque SMALL *et al.* (1975) réalisèrent le couplage de la chromatographie d'échange d'ions et la détection conductimétrique. L'originalité de la méthode résidait dans l'introduction d'une deuxième colonne dite de neutralisation, placée avant le détecteur, permettant des analyses simultanées des ions, surtout inorganiques avec une rapidité et des limites de détection jamais atteintes par les méthodes classiques. Des progrès considérables ont été accomplis dans la conception de ce dispositif, ce qui a conduit à la mise au point de micro-membranes de suppression. Quatre ans plus tard, GJERDE *et al.* (1979)

démontrèrent que l'on pouvait obtenir des résolutions satisfaisantes en séparant des anions variés sur une colonne unique de très faible capacité. La méthode implique, toutefois, l'emploi de phases mobiles très diluées, donc de faible conductivité équivalente. D'autres méthodes de détection ont été mises à profit comme la détection électrochimique (ROCKLIN et JOHNSON, 1983), la réfractométrie différentielle (JENKE *et al.*, 1983), l'absorptiométrie directe (AYERS et GILLET, 1984), ou indirecte (DIOP *et al.*, 1986 ; DIOP *et al.*, 1987 ; JARDY *et al.*, 1988).

Depuis lors, la chromatographie ionique s'est rapidement développée dans plusieurs domaines : la chimie de l'environnement, certaines analyses de

l'industrie alimentaire ou pharmaceutique, les effluents industriels, la médecine et l'agriculture... Cette technique a connu un succès réel dans la détermination des ions SO_4^{2-} , F^- , Cl^- , PO_4^{3-} , NO_3^- , NH_4^+ , Na^+ , et autres (WEISS, 1986 ; HADDAD et JACKSON, 1990). Pour les ions qui nous intéressent dans cette étude, les méthodes spectrophotométriques antérieures mises en œuvre dans le dosage des nitrites (ASTM Committee, 1974) et la méthode potentiométrique basée sur l'emploi d'une électrode sensible à l'ammoniac (THOMAS et BOOTH, 1973) présentaient un temps de réponse trop long, mais aussi souffraient de certaines interférences. La chromatographie ionique a apporté des progrès remarquables dans l'analyse des ions en solution, anions comme cations, organiques et inorganiques, qui peuvent être déterminés sans interférence en un temps très court, et ce au niveau de quelques parties pour billion. Dans la présente communication, nous avons utilisé cette méthode analytique pour déterminer la teneur en ions nitrite et ammonium dans 14 échantillons d'eau de puits de la commune de Pikine (Dakar). Cette étude est importante car ces deux espèces sont classées parmi les substances

indésirables par l'Organisation mondiale de la santé (OMS). Les nitrites sont précancérogènes et prémutagènes, ils peuvent réagir avec certaines amines pour donner des nitrosamines (SAWICKI *et al.*, 1978). Par ailleurs, la présence d'ions ammonium peut révéler l'existence d'une décomposition de matières organiques dans le milieu, ce qui constitue un indice de pollution des nappes phréatiques.

Les ions ont été détectés par absorptiométrie UV directe à la sortie de la micro-membrane de suppression. La méthode ainsi mise au point est comparable avec la technique plus classique de détection conductimétrique.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Les produits (tabl. I) étaient de qualité pour la synthèse (Carlo Erba). Les solutions ont été préparées avec l'eau Milli Q (Millipore). Dans cette étude nous avons utilisé un chromatographe Waters Act-Ion Analyser équipé d'une vanne d'injection Rheodyne 9125, et d'une boucle d'injection de 20 μl . Nous avons rassemblé les conditions expérimentales dans le tableau I.

TABLEAU I
Conditions opératoires
Experimental conditions

	éluants ^c	colonne analytique	micro-membrane de suppression
anions	$\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaHCO}_3$ 1,8/1,7 mmol L ⁻¹	DIONEX 250x4 mm AS4A plus 50x4 mm AG4A	H_2SO_4 25 mmol L ⁻¹
cations	HCl/DAPA 25/0,25 mmol L ⁻¹	DIONEX 250x4 mm CS3 plus 50x4 mm CG4A	TBA(OH) ^b 0,05 mmol L ⁻¹

a) DAP = acide 2,3 diaminopropionique.

b) TBA(OH) = hydroxyde de tétrabutylammonium.

(c) débit = 2,0 ml/min.

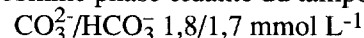
Des seringues munies de filtre Waters GS 0,45 μm ont été utilisées pour toutes les injections.

RÉSULTATS ET DISCUSSION

Détermination des ions nitrite

L'absorptiométrie UV directe à faible longueur d'onde constitue un mode de détection sélectif pour les deux ions NO_2^- , NO_3^- , dont les spectres d'absorbance respectifs présentent un maximum à 210 nm (PASTORE *et al.*, 1989). Toutefois, le pro-

blème qui se pose, est de disposer d'une phase mobile transparente dans la région 190-220 nm. L'emploi comme phase éluante du tampon :



permet l'analyse des deux espèces dans un temps court (fig.1). En définissant la limite de détection comme la quantité injectée donnant un rapport signal/bruit égal à 3, la quantité minimale détectable est de 0,01 ppm pour les ions nitrite. Les quantités minimales détectables pourraient être

encore abaissées en utilisant des « pré-colonnes de concentration » (ANDERSON *et al.*, 1978). Le coefficient de variation est inférieur à 3% pour une série de 5 injections.

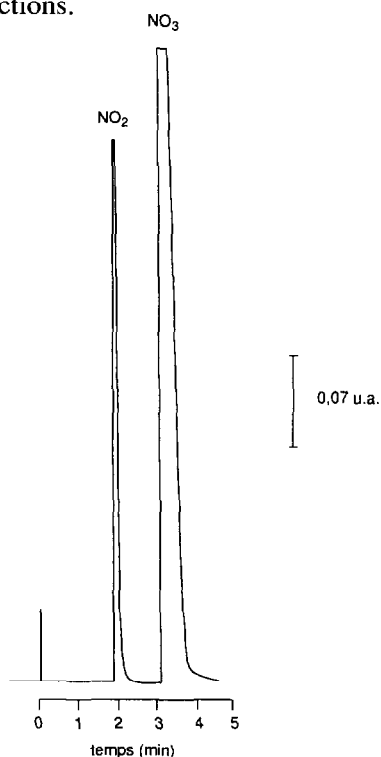


FIG. 1. — Injection de 20 µl d'eau de puits du tube n° 6. Détecteur : 0,64 pleine échelle. Longueur d'onde $\lambda = 210$ nm. Conditions chromatographiques (voir tabl. I).
Chromatogram of 20 µl sample of well-water from tube n° 6

Les résultats obtenus par la méthode de la courbe d'étalonnage (fig. 2), sont rassemblés dans le tableau II, qui révèle l'existence d'une forte teneur en nitrite dans les échantillons 5, 6, 9 et 13. Le tube n°6 présente une concentration maximale en nitrite de $7,27 \cdot 10^{-4}$ mol L⁻¹, soit 33,4 ppm. Celle-ci est nettement supérieure à la norme autorisée par le Conseil des communautés européennes (0,1 ppm). On remarque l'absence quasi totale de nitrite dans le tube n°3.

Détermination des ions ammonium

Cette méthode est une alternative aux systèmes de détection conductimétrique (avec ou sans neutralisation de l'éluant) et absorptiométrique UV indirecte, généralement utilisés dans l'analyse de l'ion ammonium.

L'ion ammonium (comme les ions Na⁺, K⁺, etc.), est transparent dans la région UV-VIS. Lorsque ces

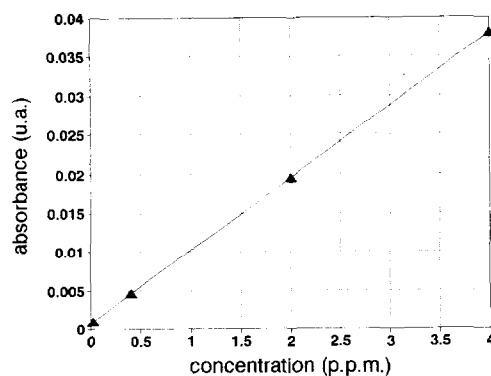


FIG. 2. — Courbe d'étalonnage pour les nitrites. Les paramètres de la droite de régression ($Y = aX + b$) : $a = 0,009305 \pm 2,96 \cdot 10^{-5}$ u.a./ppm, $b = 0,000821 \pm 9,3 \cdot 10^{-5}$ u.A., $R = 0,99998$, ont été obtenus à partir de la hauteur des pics chromatographiques.
Relationship between nitrite absorbance and amount of nitrite in chromatographic analysis. Regression is drawn from the chromatographic peak heights.

TABLEAU II

Teneur en ions nitrite dans les échantillons d'eau de puits de différentes origines
Nitrite ion contents of well-water samples from different collection sites

tube	concentration (p.p.m.)
1	<0.01*
2	0.49
3	<0.01
4	<0.01
5	2.73
6	33.42
7	0.04
8	0.29
9	7.88
10	0.03
11	<0.01
12	<0.01
13	5.68
14	0.30

* l.d. = limite de détection

solutés pénètrent dans la micro-membrane de suppression, le contre-ion des cations injectés est remplacé par l'ion hydroxyde (OH⁻) qui seul absorbe réellement. Les ions hydroxydes sont fournis par la solution d'hydroxyde de tétrabutylammonium circulant à contre-courant dans le dispositif de régénération. Dans ce cas, la détection UV permet la détermination de tous les cations présents dans l'échantillon (PASTORE *et al.*, 1992). Nous avons substitué la phase mobile (utilisée pour les anions) par le mélange HCL / DAP 25 / 0,25 mmol L⁻¹ (tabl. I). La quantité minimale détectable est de 0,002 ppm pour

TABLEAU III
Teneur en ions ammonium dans les échantillons
d'eau de puits de différentes origines
*Ammonium ion contents of well-water
samples from different collection sites*

tube	concentration (p.p.m.)
1	<0.002
2	5.000
3	1.870
4	0.620
5	<0.002
6	<0.002
7	<0.002
8	<0.002
9	2.750
10	9.750
11	<0.002
12	<0.002
13	4.000
14	<0.002

les ions ammonium et le coefficient de variation est inférieur à 5% pour une série de 5 injections. Les teneurs en ions ammonium obtenues à partir de la courbe d'étalonnage établie précédemment (PASTORE *et al.*, 1992) sont rassemblées dans le tableau III. Les valeurs obtenues dans les tubes 2, 3, 9, 10, 13 sont largement supérieures à la norme autorisée (0,5 ppm).

CONCLUSION

Les fortes teneurs en ions nitrite et ammonium trouvées dans cette étude, montrent que certains puits de la commune de Pikine sont contaminés.

Les tests bactériologiques, généralement effectués dans les laboratoires de contrôle au Sénégal doivent être renforcés avec des dosages quantitatifs des substances indésirables comme les nitrates, nitrites et l'ammonium, dans les eaux potables par les méthodes chromatographiques. En particulier, la chromatographie ionique, appliquée dans cette étude, devrait s'imposer comme une méthode de choix dans les laboratoires de contrôle de qualité.

Manuscrit accepté par le Comité de rédaction le 21 janvier 1993.

BIBLIOGRAPHIE

- ANDERSON, SCHLEICHER, WETZEL, 1978. – *Rapport Dionex* juin. ASTM Committee, 1974. – *Annual Books Of Standard*, Part 31, Method D1254-1267. (Reapproved 1974) American Society of Testing and 11 Materials, Philadelphia, PA, 1974, 364 p.
- AYERS et GILLET, 1984. – Sensitive detection of anions in ion chromatography using UV at wavelenghts less than 200 nm. *J. Chromatogr.*, 284 : 510-514.
- DIOP, JARDY, CAUDE et ROSSET, 1986. – Utilisation de tampons benzènepolycarboxylates en chromatographie ionique. I. pH et charge de l'espèce éluante. *Analisis*, 14(2) : 67-73.
- DIOP, JARDY, CAUDE et ROSSET, 1987. – Utilisation de tampons benzènepolycarboxylates en chromatographie ionique. II. Détection spectrophotométrique des anions par diminution d'absorbance et analyse quantitative. *Analisis* 15(4) : 168-178.
- GJERDE, FRITZ et SCHMUCKLER, 1979. – Anion Chromatography with low-conductivity eluents. *J. Chromatogr.*, 186 : 509-519.
- HADDAD et JACKSON, 1990. – Ion chromatography. Principles and Applications. *Journal of chromatography library*, Volume 46, Elsevier, Amsterdam 1990.
- JARDY, CAUDE, DIOP, CURVALE et ROSSET, 1988. – Single-column anion chromatography with indirect UV detection using pyromellitate buffers as eluents. *J. Chromatogr.*, 439 : 167-149.
- JENKE, MITTCHELL et PAGENKOPF, 1983. – Use multiple of detectors and stepwise elution in ion chromatography with suppressor columns. *Anal. Chim. Acta.*, 155 : 279-285.
- PASTORE, LAVAGNINI, BOARETTO et MAGNO, 1989. – Ion chromatographic determination of nitrite in the presence of a large amount of chloride. *J. Chromatogr.*, 475 : 331-341.
- PASTORE, BOARETTO, LAVAGNINI et DIOP, 1992. – UV spectrophotometric detection in the ion chromatography analysis of alkali and alkaline earth metal and ammonium cations. *J. Chromatogr.*, 591 : 219-224.
- ROCKLIN et JOHNSON, 1983. – Determination of cyanide, sulfite, iodide, and bromide by ion chromatography with electrochemical detection. *Anal. Chem.*, 5,5 : 4-7.
- SAWICKI, MULIK et WITTGENSTEIN, 1978. – Applications de la chromatographie ionique à la chimie de l'environnement. *Ann. Arbor*, 1978, Chap. 1 : 1.
- SMALL, STEVENS et BAUMAN, 1975. – Novel ion exchange chromatography method using conductimetric detection. *Anal. Chem.*, 47 : 1801-1809.
- THOMAS et BOOTH, 1973. – Selective electrode determination of ammonium in water and wastes. *Environmental Science and Technology*, *Estha*, 7 : 523-526.
- WEISS, 1986. – *Handbook of ion chromatography*. Dionex, Sunnyvale, CA.