

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
République Algérienne Démocratique et Populaire
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
جامعة أمحمد بوقرة بومرداس
Université M'hamed Bougara de Boumerdès



Faculté des Sciences - Département de Chimie

Domaine : Science de la matière

Filière : Chimie

Spécialité : Chimie Analytique

Mémoire de projet de fin d'études en vue de l'obtention du Diplôme de Master

Présenté et soutenu par

FERHAT Manar et SLIMANI Lynda

Thème

**Comparaison entre deux méthodes : SAAF et ICP-MS pour
l'analyse des métaux lourds contenus dans différents types de
sédiments**

Le 07 Juillet 2022

Devant les membres de jury :

Mr. D. KHEFFACHE	Maitre de conférences A	FS-UMBB	Président
Mme. S. CHIKHI	Maitre de conférences B	FS-UMBB	Promotrice
Mme. S. KACEL	Maitre de conférences B	FS-UMBB	Examinatrice
Mme. S. DIB	Maitre assistante A	FS-UMBB	Examinatrice

Année universitaire : 2021 /2022

Remerciements

Je tiens avant tous à remercier Dieu tout puissant de nous donner la force et la volonté pour achever ce modeste travail.

*Nous adressons nos plus sincères remerciements à la directrice de ce mémoire, Madame S. **CHIKHI**, Maitre de Conférences à l'Université de Boumerdes, nous la remercions de nous avoir encadré, orienté, conseillé et l'intérêt qu'elle a donné à notre travail et aussi pour sa disponibilité, ses conseils, son aide et son Soutien pour la réalisation de ce mémoire.*

*Toute notre gratitude à notre Co-promotrice Madame A. **REKIK**, Ingénieure d'état, Pour son encadrement et ses aides précieuses.*

*Nous adressons nos vifs remerciements à Monsieur D. **KHEFFACHE**, Maitre de Conférences à l'Université de Boumerdes, qui a fait l'honneur de présider le jury de ce mémoire. Nous tenons à lui exprimer notre profonde et respectueuse gratitude.*

*Nous sommes honorées de la participation à ce jury de Madame S. **KACEL**, Maitre de Conférences à l'Université de Boumerdes, nous la remercions d'avoir accepté d'examiner ce mémoire.*

*Nous remercions chaleureusement Madame S. **DIB**, Maitre Assistante à l'Université de Boumerdes, d'avoir accepté de faire partie de ce jury et d'examiner ce travail.*

Nos remerciements vont à tous les membres de département de géochimie au niveau du CRD/SONATRACH.

Nous exprimons nos remerciements à toutes les personnes qui nous ont aidées pour l'élaboration de ce travail.

Dédicace

Je dédie ce mémoire à mes chers parents en témoignage de mon profond amour.

Ce travail n'aura jamais pu voir le jour sans leur soutien indéfectible et sans limite.

Que ce modeste travail soit l'exaucement de vos vœux tant formulés et le fruit de vos

Innombrables sacrifices.

Puisse Dieu, le tout puissant, vous préserver et vous accorder santé, longue vie et bonheur.

À mes très chères sœurs Wafa, Feyrouz et son mari Ahcen

À mon chère frère Mohamed Ikbel

Qui sont toujours là pour moi et mon aidé financièrement pendant tout mon parcours à l'université et pour les sacrifices qu'ils ont consenti pour mon instruction et mon bien être.

À mon adorable neveu Anes

À ma grande famille

À MES AMIS DE TOUJOURS Yasmine, Hadidha, Nada, Hanane, Soumia, Asma, qui m'ont accompagnée durant mon chemin d'études supérieures, ma chère binôme Manar, aucune dédicace ne saurait exprimer tout l'amour que j'ai pour vous. Je vous souhaite une vie pleine de bonheur, de réussite et succès.

À tous ceux qui me sont chers

Je vous remercie pour tout le soutien, l'encouragement et l'amour que vous me portez.

Lynda

Dédicace

Je dédie ce mémoire à mes chers parents en témoignage de mon profond amour.

Ce travail n'aura jamais pu voir le jour sans leur soutien indéfectible et sans limite.

Que ce modeste travail soit l'exaucement de vos vœux tant formulés et le fruit de

VOS

Innombrables sacrifices.

Puisse Dieu, le tout puissant, vous préserver et vous accorder santé, longue vie et bonheur.

À ma très chère sœur Ferial et son mari.

À mon chère frère Abde El Rahmen.

Qui sont toujours là pour moi et mon aidé financièrement pendant tout mon parcours à l'université et pour les sacrifices qu'ils ont consenti pour mon instruction et mon bien être.

À ma grande famille

À MES AMIS DE TOUJOURS, à ma chère binôme Lynda, aucune dédicace ne saurait exprimer tout l'amour que j'ai pour vous. Je vous souhaite une vie pleine de bonheur, de réussite et succès.

À tous ceux qui me sont chers

Je vous remercie pour tout le soutien, l'encouragement et l'amour que vous me portez.

Manar

Liste des figures

Figure 1: Formation des sédiments	5
Figure 2: Dispositif expérimental d'absorption atomique	13
Figure 3: Lampe à cathode creuse.....	14
Figure 4: Dispositif d'un système ICP-MS.....	18
Figure 5: Schéma de torche à plasma ICP-MS.	19
Figure 6: Zone d'interface avec les deux cônes d'un ICP-MS.	20
Figure 7: Schéma d'un filtre quadripolaire d'un ICP-MS.....	21
Figure 8: Echantillons des sédiments préparés.	27
Figure 9: Détermination de la matière sèche et eau dans les sédiments.	29
Figure 10 : Détermination de la perte au feu dans les sédiments.....	31
Figure 11 : Minéralisation et mise en solution des sédiments	32
Figure 12 : Spectromètre d'absorption atomique à flamme Analytikjena (ZEE nit700).....	33
Figure 13 : Spectromètre de masse à plasma à couplage inductif Agilent Technologies (série 7700x).....	35
Figure 14 : Teneur en matière organique.	38
Figure 15 : Teneur en cuivre dans les sédiments obtenus par SAAF et ICP-MS.	41
Figure 16 : Teneur en cadmium dans les sédiments obtenus par SAAF et ICP-MS.	43
Figure 17 : Teneur en Manganèse dans les sédiments obtenus par SAAF et ICP-MS.	45

Listes des tableaux

Tableau 1 : Présentation des essais 20M9.2 et 21M9.1 (sédiments portuaires).	26
Tableau 2 : Présentation des essais 22M9.1 (sédiment marin).	26
Tableau 3 : Masses pesées avant et après séchage en gramme.....	37
Tableau 4 : Teneur en matière sèche et en eau en pourcent (%).	37
Tableau 5 : Résultats de la PAF.	38
Tableau 6 : Taux de contamination des sols par la matière organique.	39
Tableau 7 : Résultats du dosage du cuivre par SAAF.	40
Tableau 8 : Résultats du dosage du cuivre par ICP-MS.	40
Tableau 9 : Résultats du dosage du cadmium par SAAF.....	42
Tableau 10 : Résultats du dosage du cadmium par ICP-MS.	42
Tableau 11 : Résultats du dosage du manganèse par SAAF.....	44
Tableau 12 : Résultats du dosage du manganèse par ICP-MS.....	44
Tableau 13 : Limites de détections et de quantifications des métaux dans SAAF et ICP-MS.	48
Tableau 14 : Tableau récapitulatif des performances analytiques théoriques de chaque technique spectrométrique.....	49

Liste des abréviations et symboles

TMS : Teneur en matière sèche.

PAF : Perte au feu.

ICP-MS : Spectrométrie de masse à plasma à couplage inductif.

SAAF : Spectrométrie d'absorption atomique à flamme.

ETMs : Eléments traces métalliques.

ppt : Partie par trillion.

ppb : Partie par billion.

ppm : Partie par million.

CdS: Hawleyite.

CdCO₃: Octavite.

CdO: Montéponite.

CdSe : Cadmoselite.

MnO₂ : Pyrolusite.

MnCO₃ : Rhodochrosite.

KMnO₄ : Permanganate de potassium.

Cd : Cadmium.

Pb : Plomb.

Mn : Manganèse.

Cu : Cuivre.

Zn : Zinc.

As: Arsenic.

Cr: Crome.

Ca: Calcium.

Fe : Fer.

Ni : Nickel.

Li : Lithium.

Y : Yttrium

Ti : Titanium.

Co : Cobalt.

Mg: Magnésium.

Ce : Cérium.

CO₂ : Dioxyde de Carbone.

H₂O : Monoxyde de dihydrogène.

°C : Degré Celsius.

pH : Potentiel d'Hydrogène.

K : Kelvin.

% : Pourcentage.

µm : Micromètre.

PTFE : Polytétrafluoroéthylène.

HF : Acide fluorhydrique.

HClO₄ : Acide perchlorique.

HCl : Acide chlorhydrique.

g : Gramme.

Kg : kilogramme.

Cm³ : Centimètre cube.

ml : Millilitre.

MHz : Méga hertz.

UV : Ultraviolet.

EDL : Lampe à décharge sans électrode.

A.G.L.A.E : Association Générale des Laboratoires d'Analyses de l'Environnement.

LD : Limite de détection.

LQ : Limite de quantification.

δ : Erreur relative.

GLOSSAIRE

Anthropique : Relatif à l'homme, résultant des interventions humaines. La distinction entre les origines anthropiques et naturelles des contaminations et des risques est importante.

Bioaccumulation/Bioconcentration : Processus de concentration directe d'une substance ou d'un élément trace par des organismes à partir de milieux naturels ou contaminés. La bioaccumulation est considérée comme un phénomène actif nécessitant de l'énergie. La succession de bioconcentration le long d'une chaîne trophique est désignée par le terme bioaccumulation.

Biodégradation : Dégradation moléculaire des substances organiques résultant de l'action des microorganismes et conduisant à de nouveaux produits ou à des produits minéraux.

Biodisponibilité : elle est distincte de la mobilité. Une molécule, un composé, une espèce chimique... doivent être mobiles pour être biodisponible.

Ecosystème : ensemble des êtres vivants et des éléments non vivants, aux nombreuses interactions d'un milieu naturel.

Pollution : contamination qui a pour conséquence une perturbation du milieu ou de l'usage qui en est fait habituellement.

Dragage : est une activité vitale permettant l'entretien des bassins portuaires, des estuaires et des chenaux d'accès aux ports. Pour cela, il doit être répété de façon régulière afin de faciliter la navigation des bateaux et d'éviter qu'ils talonnent le fond de la mer.

Blanc : échantillon artificiel destiné à contrôler l'introduction d'artéfacts dans un procédé. En particulier, les blancs de laboratoire permettent de tester la méthode, l'appareillage et les réactifs utilisés, en terme de d'interface ou pollution.

Relargage : C'est une technique qui consiste à séparer une substance en solution de son solvant en introduisant une autre substance plus soluble qui prend sa place.

Limons : Terme désignant une fraction granulométrique dont les dimensions sont intermédiaires entre les sables et les argiles (diamètre compris entre 2 et 5 μ m).

Sommaire

Remerciement

Dédicaces

Liste des figures

Liste des tableaux

Liste des abréviations et symboles

Glossaire

Introduction générale.....1

Chapitre I :Synthèse bibliographique

I.1.Sédiments 4

I.1.1. Origine et nature des sédiments 4

I.1.2. Granulométrie des sédiments 4

I.1.3. Composition des sédiments..... 5

I.1.4. Pollution des sédiments 5

I.1.5. Gestion des sédiments 7

I.2.Généralités sur les métaux lourds 7

I.2.1. Définitions 7

I.2.2. Sources des éléments traces métalliques 8

I.2.3. Effets de la contamination par les métaux lourds dans les sédiments..... 8

I.3.principales caractéristiques des ETMs étudiés..... 10

I.3.1. Cuivre (Cu)..... 10

I.3.2. Cadmium (Cd)..... 10

I.3.3. Manganèse (Mn) 11

I.4. Méthodes d'analyse des ETMs étudiées 11

I.4.1. Spectrométrie d'absorption atomique à flamme (SAAF) 11

I.4.1.1. Principe de la technique SAAF 12

I.4.1.2. Appareillage 12

I.4.1.3. Interférences 16

I.4.1.4. Avantages et limitations de la méthode..... 16

I.4.1.5. Domaine d'applications..... 17

I.4.2. Spectrométrie de masse à plasma à couplage inductif (ICP-MS) 17

I.4.2.1. Principe de la technique ICP-MS	17
I.4.2.2. Appareillage	18
I.4.2.3. Interférences :	21
I.4.2.4. Avantages et inconvénients de la méthode	22
I.4.2.5. Domaine d'application	23
I.5. Traitement des données statistiques	24
Chapitre II : Matériels et méthodes	
II.1. Origine des échantillons de sédiments.....	26
II.2. Protocole d'échantillonnage des sédiments	27
II.3. Prétraitement et préparation des solutions d'échantillons	27
II.3.1. Détermination de la teneur pondérale en matière sèche et en eau	27
II.3.2. Détermination de la perte au feu (PAF)	29
II.3.3. Minéralisation et mise en solution des échantillons	31
II.4. Dosage des métaux lourds (Cd, Cu, Mn).....	33
II.4.1. Par SAAF	33
II.4.2. Par ICP-MS	34
Chapitre III : Résultats et discussions	
III.1. Détermination de la teneur en matière sèche.....	37
III.2. Détermination de la perte au feu (PAF)	38
III.3. Dosage des métaux lourds (Cu, Cd et Mn) par SAAF et ICP-MS.....	39
III.3.1. Dosage du cuivre	40
III.3.2. Dosage du cadmium	42
III.3.3. Dosage du Manganèse	44
Chapitre IV: Comparaison entre les deux méthodes d'analyses	47
Conclusion générale	50
Références bibliographique.....	52
Annexes	
Résumé	

Introduction générale

Introduction générale

Les sédiments côtiers constituent un compartiment privilégié pour le stockage ou relargage des composants inorganiques et organiques en fonction des différents facteurs physico-chimiques et biologiques des écosystèmes étudiés. Parmi les composants inorganiques, les éléments traces métalliques (ETMs) contenus dans les sédiments peuvent être accumulés ou solubilisés et diffusés vers la colonne. Ces éléments peuvent être nécessaires pour le développement des organismes vivants mais ils sont souvent néfastes à très fortes concentrations et peuvent entraîner des effets toxiques sur les organismes vivants au sein des écosystèmes marins. Les systèmes côtiers (estuaires, baies...) et les ports sont des sites où les sédiments, d'origines diverses (fluviale, marine ou production locale), peuvent présenter des dynamiques spatio-temporelles variables et des contaminations par des apports urbains, agricoles ou industriels [1].

Ces dernières années, le niveau croissant de métaux lourds détecté dans le lit sédimentaire est devenu une préoccupation majeure [2-5]. Plusieurs études ont révélé que les sédiments marins sont fortement pollués par ces métaux lourds [6-9].

Par conséquent, l'évaluation de la distribution des métaux lourds dans les sédiments est nécessaire pour déterminer les niveaux de pollution dans l'écosystème marin [10].

Les métaux sont potentiellement dangereux dans les écosystèmes marins et côtiers car ils ont tendance à se bioaccumuler et leurs concentrations dans ces systèmes sont généralement surveillées en mesurant leurs concentrations dans l'eau, les sédiments et le biote.

Les métaux sont très préoccupants dans les systèmes marins et estuariens, car ils provoquent de nombreuses altérations biologiques du niveau moléculaire au niveau tissulaire, en fonction de leurs concentrations et de la durée d'exposition. Les niveaux de métaux traces accumulés par les organismes marins dépendent non seulement de la qualité de l'eau, mais aussi de facteurs saisonniers, température, salinité, régime alimentaire, frai et variation individuelle, parmi autres facteurs.

Le cadmium est un métal trace hautement toxique même à très faible concentrations et c'est l'un des contaminants inorganiques courants des milieux marins et sédiments côtiers [11].

Certains éléments traces sont indispensables au bon déroulement de processus biologiques comme les oligoéléments (Cu, Mn, ...etc.), mais à des concentrations anormalement élevées ils peuvent s'avérer nocifs pour tel ou tel compartiment d'un écosystème [12].

Introduction générale

La bonne qualité des environnements côtiers (eau, coquillages, sédiments...) est un enjeu socioéconomique important dans le cadre des réglementations environnementales. Une attention particulière se porte sur le suivi d'indicateurs physico-chimiques et biologiques de la bonne qualité des environnements côtiers.

Les mesures des métaux lourds sont des opérations délicates à mener, d'autant plus que le nombre d'éléments est grand et qu'ils sont présents le plus souvent à l'état de traces. Les méthodes de mesure sont très variées et ont chacune leurs avantages et leurs inconvénients, le choix de l'une d'elles dépendra de l'exploitation que l'on désire faire du résultat [13].

Il existe actuellement différentes méthodes disponibles, y compris spectromètre de masse à plasma à couplage inductif (ICP-MS), spectrométrie d'émission optique plasma à couplage inductif (ICP-AES), spectrométrie de masse à plasma à couplage inductif de champ (SF-ICP MS), spectrographe de fission plasmatique, spectrophotomètre d'absorption atomique à flamme (SAAF), etc.

L'ICP MS est une technique d'analyse très rapide, multiélémentaire et précise avec des limites de détection très basses pour la plupart des éléments. La SAAF est une technique monoélémentaire très commune pour détecter de nombreux éléments dans les échantillons environnementaux. C'est aussi un outil fiable, rapide et simple [14].

Cette étude vise à mesurer les concentrations des métaux lourds : Cadmium, Cuivre et Manganèse dans six (6) échantillons de trois sédiments (marin et portuaires) par ICP-MS et SAAF, puis les comparer avec les concentrations de référence données par la société AGLAE, ensuite comparer entre les deux méthodes d'analyse pour estimer le taux de contamination dans les différents types de sédiments.

Le manuscrit est divisé en 4 chapitres :

Chapitre I : Regroupe une synthèse bibliographique visant à présenter les sédiments, la pollution des sédiments et les métaux lourds, rappelant, leurs caractéristiques et leurs effets de contamination, ainsi que les méthodes d'analyses (ICP-MS et SAAF) utilisées pour déterminer les teneurs de ces éléments.

Chapitre II : Présente les différentes techniques d'analyse utilisées.

Chapitre III : Englobe la discussion et l'interprétation des résultats et nous permet d'évaluer la qualité des sédiments.

Introduction générale

Chapitre IV : Porte sur la comparaison entre les deux méthodes d'analyse des ETMs utilisés pour notre étude.

Ce travail sera finalisé par une conclusion.

Chapitre I

Synthèse bibliographique

I.1.Sédiments**I.1.1. Origine et nature des sédiments**

Les sédiments sont des dépôts continentaux ou marins provenant de l'altération des matériaux du sol, alluviaux ou rocheux. Ces matières sont enlevées par l'érosion et transportées par l'eau, le vent, la glace et la gravité. La formation et l'accumulation des sédiments constituent le phénomène de sédimentation. Ce processus est en grande partie naturel [15]. Ces éléments sont dits d'origine endogène ; si les particules proviennent de la production autochtone du milieu. Il s'agit de débris de macrophytes comme les plantes aquatiques, les cadavres de microphytes et d'animaux, et d'Origine exogène s'il s'agit des particules qui sont issues du ruissellement des eaux ou bien transportées par les vents. D'origines naturelles ou anthropiques, elles proviennent de l'érosion des sols, de la décomposition de matière végétale, de l'apport de matière en suspension, de matières organiques, de nutriments ou de micro-polluants en raison des rejets agricoles, industriels et domestiques [16]. Selon leur origine on peut distinguer : Les sédiments fluviaux et les sédiments marins.

I.1.2. Granulométrie des sédiments

En fonction de l'origine du point de prélèvement, la granulométrie des sédiments est très variable. Les fractions supérieures à 63 μm correspondent aux sédiments constitués de sable et de matériel inorganique silicaté. Elles se caractérisent par une faible cohésion, une surface de contact peu significative et sont alors peu associées aux contaminants. On distingue généralement les graviers (diamètre supérieur à 2 mm) et le sable (diamètre entre 63 μm et 2 mm).

Les particules de tailles inférieures à 63 μm sont constituées d'ultra fines ou « colloïdes » de dimensions inférieures à 0,2 μm , d'une fraction argileuse comprise entre 0,2 et 2 μm et de limon ayant un diamètre compris entre 2 et 63 μm . Cette fraction de fines peut également contenir de la matière organique. Cela explique la présence de la majorité des polluants dans cette fraction. En effet, la nature cohésive des particules fines et l'importance de leur surface de contact chargée positivement leur procurent un grand pouvoir adsorbant vis-à-vis des contaminants métalliques [17]. Le carbone organique constitué de macromolécules polymérisés contenu dans la matière organique possède des sites hydrophiles qui leurs permettent de s'adsorber à la surface des particules argileuses et de complexer de nombreux contaminants organiques [15].

I.1.3. Composition des sédiments

La composition de la matrice sédimentaire est très hétérogène. Elle est constituée de matériaux détritiques inorganiques et organiques (figure 1) [18]. Les sédiments sont constitués de trois phases :

- La phase eau : Généralement on peut distinguer l'eau libre, l'eau capillaire, l'eau colloïdale et l'eau pelliculaire.
- La phase inorganique : Cette fraction est principalement formée de minéraux provenant de l'écorce terrestre et de débris coquilliers. Elle se compose principalement d'argiles, de carbonates et de silicates.
- La phase organique : Les composés organiques rencontrés dans les sédiments sont généralement d'origines naturelles [19]. Ils proviennent, soit de débris végétaux, soit de micro-organismes, ou encore de colloïdes humiques.

En plus de la composition complexe et variable des sédiments, plusieurs autres paramètres tels que leur pH, leur potentiel redox, leur salinité, leur teneur en oxygène et en sulfure, gèrent la répartition des contaminants entre les différentes phases d'un sédiment, ainsi que leur biodisponibilité.

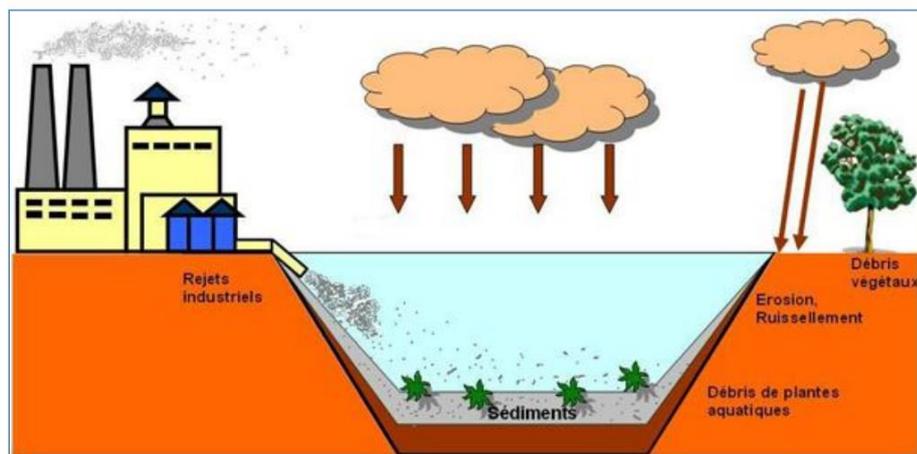


Figure 1: Formation des sédiments [20].

I.1.4. Pollution des sédiments

Face à la croissance des activités industrielles, les cours d'eau, les lacs, etc., sont soumis aux rejets d'un grand nombre de substances toxiques.

Les sédiments sont alors la destination finale de cette pollution. La concentration des métaux dans les sédiments peut être 1 à 3 fois plus élevée qu'à la surface de l'eau.

La grande majorité des polluants dans les sédiments est peu soluble dans l'eau et se localise principalement dans les matières en suspension et les particules fines des sédiments (fraction inférieure à 63 µm) en raison de leur surface spécifique élevée. Une fois le sédiment extrait de son environnement naturel dans le cadre du dragage et du stockage, la modification des propriétés physicochimiques peut favoriser l'émission des polluants [15].

Les contaminants sont généralement classés en trois grands groupes [21] :

a. Les éléments nutritifs

Ces éléments nutritifs contiennent notamment le phosphore et des composés azotés comme l'ammoniaque. Ils proviennent des rejets d'eaux usées urbaines et d'effluents agricoles et industriels. Ils sont à l'origine de l'eutrophisation des milieux.

b. Les polluants organiques

La nature de ces composés est très variable, elle dépend des activités anthropiques et l'origine des rejets. Il existe une dizaine de milliers de polluants organiques. La plupart de ces molécules n'existent pas à l'état naturel, d'où la difficulté pour les organismes vivants de les décomposer. Les principaux polluants organiques rencontrés dans les sédiments sont : les hydrocarbures aromatiques polycycliques (exemple : le naphthalène), les composés phénoliques (exemple : le phénol) et les dérivés chlorés (les polychlorobiphényles). Ils font l'objet de plusieurs interdictions car, la plupart de ces molécules sont cancérigènes et présentent un réel danger, non seulement vis-à-vis des organismes inférieurs mais aussi vis-à-vis des organismes supérieurs et l'homme.

c. Les métaux lourds

Ces métaux lourds, se trouvent souvent à l'état de traces, indispensables au métabolisme pour la plupart (sauf le plomb, le mercure et le cadmium). Une fois dépassé un seuil de tolérance, les métaux sont considérés comme toxiques. Ils sont alors incompatibles avec les phénomènes vitaux et certains d'entre eux ont des propriétés cancérigènes et mutagènes. Les principaux métaux lourds sont le cadmium, le chrome, le cuivre, le plomb, le mercure, le nickel, le sélénium, l'arsenic (métalloïde) et d'autres éléments spécifiques au passé industriel (argent)

Les métaux lourds peuvent être fixés sur les particules minérales et les matières organiques des sédiments. Un autre mode d'immobilisation peut être lié aux phénomènes de précipitation. Les métaux précipitent alors sous des formes plus ou moins insolubles d'oxydes, d'hydroxydes,

de carbonates, de phosphates, ou de sulfures. Les métaux piégés dans le sédiment sont en général en équilibre avec l'eau interstitielle.

I.1.5. Gestion des sédiments

Les structures portuaires sont le plus souvent établies dans des zones où la profondeur d'eau est relativement faible, telles que les estuaires. Il est alors indispensable de réaliser des dragages pour permettre aux bateaux d'accéder aux quais. Ces dragages sont effectués au moment de la construction du port, mais également de façon périodique pour enlever les sédiments qui se sont accumulés dans les chenaux et les darses (dragages d'entretien). En effet, il est reconnu que les immersions sont une voie de transfert des contaminants vers le milieu marin, il convient donc de prendre les dispositions limitant les impacts sur les écosystèmes [22].

I.2. Généralités sur les métaux lourds

I.2.1. Définitions

Un métal est un élément chimique qui peut former des liaisons organo-métalliques, perdre des électrons pour former des cations (ions positifs) ou former des liaisons ioniques dans le cas des alcalins. Un métal est une matière issue le plus souvent d'un minerai, doté d'un éclat particulier, bon conducteur de chaleur et d'électricité ayant des caractéristiques de dureté et de malléabilité, se combinant aisément avec d'autres éléments pour former des alliages utilisables dans l'industrie [23].

Parmi ces éléments, ceux que l'on désigne sous le terme de métaux lourds sont ceux dont la masse volumique est supérieure à 5-6 g/cm³. On appelle également parfois « métaux lourds » les métaux situés à partir de la quatrième période du tableau périodique, c'est-à-dire à partir du potassium. Néanmoins l'usage courant fait que cette dénomination assez floue implique une notion négative de toxicité, ce qui n'est pas anodin puisque la majorité des métaux lourds sont toxiques. Mais c'est la raison pour laquelle des éléments tels que l'arsenic ou le sélénium, qui ne sont pas rigoureusement des métaux, sont tout de même inclus dans cette appellation [24].

Le terme « métaux lourds » est remplacé aujourd'hui par métaux traces ou Eléments Traces Métalliques (ETM). En effet, sauf en cas de pollution très importante, les métaux toxiques sont présents en faible ou très faible concentration dans le sol. De manière générale, on qualifie d'élément trace tout élément dont la concentration moyenne dans la croûte terrestre est inférieure à 0.1 % (ou 1000 ppm).

Dans les études environnementales, les ETM sont souvent qualifiés de toxiques ; néanmoins à de faibles concentrations certains d'entre eux sont des oligoéléments indispensables pour l'organisme vivant.

I.2.2. Sources des éléments traces métalliques

La problématique même des métaux et des métaux lourds en particulier repose sur le fait qu'ils sont très utiles, voire indispensables à l'homme. En effet, de par leurs propriétés, ils entrent dans la composition d'une grande variété de produits, et se retrouvent à de nombreux niveaux : métallurgie, chimie, pharmacie, énergie, etc. Il semble donc assez difficile de s'en passer et de les substituer [25]. Les métaux lourds sont présents dans tous les compartiments de l'environnement mais en général en de très faibles quantités.

a. Sources naturelles

Les métaux lourds, constituants naturels de la croûte terrestre sont présents dans les roches, et sont diffusés avec l'érosion. Les principales sources naturelles des ETM sont l'exploitation minière (Pb, Zn, Ar), l'érosion des métaux vers les sols, les eaux de surface et les sédiments, les prélèvements d'eau sur des nappes contaminées par une roche très chargée en métaux lourds et les éruptions volcaniques terrestres ou sous-marines [26].

b. Sources anthropiques

Le second pool d'émission des métaux selon la situation géographique est essentiellement l'activité humaine. L'activité humaine n'a apporté aucun changement dans les volumes de métaux lourds. Elle a surtout changé la répartition des métaux, les formes chimiques et les concentrations par l'introduction de nouveaux modes de dispersion (fumées, égouts, voitures...) [26].

On distingue d'une part les sources ponctuelles : mines, fonderies, industries diverses... et d'autre part les sources diffuses eaux de pluie, rejets des réseaux d'assainissement urbain, ruissellements des forêts et des zones agricoles, l'agriculture et les déchets liquides et solides, etc... [27].

I.2.3. Effets de la contamination par les métaux lourds dans les sédiments

Les métaux lourds sont préférentiellement transférés des éléments dissous aux particules phase et ces résultats participent dans l'élévation des concentrations de métaux dans les sédiments marines. Par conséquent, les concentrations dépassent souvent celles de l'eau sus-jacente de plusieurs ordres de grandeur. Comme les sédiments peuvent accumuler des métaux

lourds, les concentrations peuvent être élevées et devenir potentiellement toxiques. Exposition et absorption même d'une petite fraction de métal lié aux sédiments par les organismes pourrait avoir une toxicité importante, en particulier lorsque les conditions favorisent leur biodisponibilité. De plus, l'augmentation des concentrations de métaux dans l'eau interstitielle peut contribuer significativement à la toxicité des sédiments.

Il est rapporté que de nombreux métaux n'ont aucune fonction biologique connue dans l'environnement marin, mais peuvent agir avec d'autres espèces chimiques pour augmenter leur toxicité.

L'effet des contaminants de métaux lourds dans les sédiments sur les organismes benthiques peut être aiguë ou chronique. Peu importe si les métaux sont essentiels ou non, tous les métaux lourds forment un groupe important d'inhibiteurs d'enzymes lorsque les concentrations naturelles sont dépassées. Par conséquent, les organismes vivant dans ou à proximité du métal des sédiments contaminés peuvent subir des effets toxiques qui peuvent être mortels. De plus, l'enrichissement en métaux dans les estuaires et les environnements côtiers est une préoccupation majeure, car les métaux lourds ont la capacité de s'accumuler dans les tissus de divers biotes. Enfin, cela peut affecter la distribution et densité des organismes benthiques, ainsi que la composition et la diversité de la faune.

La toxicité d'un oligo-élément pour un organisme dépend de la composition chimique du métal, sa concentration et l'organisme affecté. La consommation d'aliments marins est la principale voie d'exposition humaine aux métaux lourds. Des effets sur l'homme peuvent être observés soit après une exposition unique à une forte dose non létale (aiguë), soit après une exposition répétée à une dose plus faible (Chronique) [28].

La présence de polluants dans les sédiments peut entraîner, en cas d'épandage, des nuances que ce soit par la contamination des eaux souterraines ou bien par une inhabitation de la croissante des végétaux ou encore par transfert dans les plantes et les organismes (contamination de la chaîne alimentaire).

Les plus dangereux sont le mercure et le cadmium qui ne possèdent aucune activité biologique favorable ; ils bloquent l'activité enzymatique indispensable au métabolisme (oxygénation, digestion, reproduction) alors que le plomb, le nickel, le chrome ou le zinc, s'accumulent dans les organes comme le foie et des reins ce qui entraîner la mort. Deux facteurs accentuent la gravité des polluants métalliques. D'une part, ils s'accumulent dans l'environnement et en particulier dans les sédiments. Cependant les sédiments ne constituent

pas un simple réservoir, ils doivent être considérés comme de véritables réacteurs biochimiques, ils les adsorbent, les transforment en modifiant leur biodisponibilité et les recyclent vers la colonne d'eau et la flore et la faune. La concentration totale d'un métal dans l'eau ou dans un sol ne permet pas de déduire les risques de toxicité ou la mobilité dans l'environnement. En effet, de nombreuses études ont montré que la toxicité des métaux lourds est étroitement liée à leur forme chimique (ion ; complexes minéraux : hydroxydes, carbonates ou complexes avec les acides humiques, fulviques, aminés). Cependant le plus souvent, les formes hydratées sont plus toxiques (Cu, Cd, Zn) que les formes complexées, et la toxicité décroît avec la stabilité des complexes [29].

I.3.Principales caractéristiques des ETMs étudiés

I.3.1. Cuivre (Cu)

La composition moyenne de la croûte terrestre en cuivre serait comprise entre 45 et 70 mg/kg. Dans les roches, le Cu a une affinité particulière pour les sulfures où il accompagne souvent le fer. Les teneurs les plus élevées seraient observées dans les roches magmatiques. Le cuivre est un élément essentiel à la vie : dans les plantes, on sait qu'il intervient dans le processus photosynthétique et dans le métabolisme des protéines et des hydrates de carbone. Les apports anthropiques résultent de différentes sources : activités métallurgiques (de nombreux alliages), retombées atmosphériques (fumées de houille), fongicides, amendements organiques, boues de stations d'épuration, compost d'ordures ménagères.... Le cuivre est un contaminant qui accompagne notamment le zinc, le nickel, l'aluminium, le plomb et le cadmium dans les activités métallurgiques des métaux non ferreux. Il est surtout le principe actif le plus répandu dans les peintures antifouling. Il réagit facilement avec les composés minéraux et peut précipiter avec les sulfures, les carbonates et les hydroxydes, ce qui immobilise Cu dans le sol [1,12].

I.3.2. Cadmium (Cd)

À l'échelle globale, la croûte continentale est le réservoir qui contient le plus de cadmium. Il serait présent dans toutes les roches mais plus abondant dans les sédiments riches en carbone, sulfures et phosphates. Le cadmium se présente sous forme de cristaux de greenockite ou de hawleyite (CdS), d'octavite (CdCO₃), de montéponite (CdO) et de cadmosélite (CdSe). On ne reconnaît au cadmium aucune fonction essentielle à la vie. Il est toxique pour les plantes, les animaux et l'homme même à faible concentration. Le cadmium est utilisé dans les batteries Ni/Cd, les revêtements cadmiés, les colorants, les stabilisants de PVC et dans des alliages divers.

On distingue trois types d'activités pour l'origine anthropique du cadmium : les industries de production (mines de Zn/Cd, Cu, Pb), les industries de transformation et les industries où le Cd est une impureté (traitement des déchets, combustibles fossiles, sidérurgie et agriculture). De façon générale, le cadmium [sous la forme Cd(II)] précipite autour de pH=8 sous forme d'hydroxydes Il est surtout mobile dans des sols acides dont le pH varie entre 4,5 et 5,5 [1,12].

I.3.3. Manganèse (Mn)

Les composés de manganèse où celui-ci est en état +7 sont de puissants agents oxydants (par exemple, le permanganate de potassium KMnO_4 , à la couleur violet sombre bien connue.

Les minerais les plus abondants sont la pyrolusite (MnO_2), la psilomélane ($[(\text{Ba},\text{H}_2\text{O})_2\text{Mn}_5\text{O}_{10}]$) et la rhodochrosite (MnCO_3). Ces minéraux ne sont pas stables dans des conditions acides. Le manganèse est connu depuis la préhistoire. Des peintures de plus de 17000 ans utilisent le dioxyde de manganèse comme pigment. Les Égyptiens et les Romains utilisaient des composés de manganèse dans la fabrication du verre pour le colorer. Vers le début du XIXe siècle, des scientifiques commencèrent à étudier l'utilisation du manganèse dans la fabrication de l'acier. Etant donné que c'est un micronutrient, il est souvent trouvé dans la composition des engrais. L'excès de Mn dans l'eau peut causer cirrhose du foie chez l'homme. Toutefois l'inhalation est beaucoup plus dangereuse parce qu'elle génère pneumonies, et si l'exposition est chronique il peut causer des problèmes neurologiques [30-32].

I.4. Méthodes d'analyse des ETMs étudiées

I.4.1. Spectrométrie d'absorption atomique à flamme (SAAF)

La spectrométrie d'absorption atomique à flamme (SAAF) est une technique décrite pour la première fois par Walsh en 1955 [33]. Depuis cette date, d'innombrables articles et revues ont paru dans la littérature traitant des modifications apportées à la technique originale et son application à pratiquement tous les métaux dans le tableau périodique. En effet, aujourd'hui, la spectrophotométrie d'absorption atomique peut être une des méthodes les plus utilisées pour l'analyse des traces dans les laboratoires chimiques du monde entier [34].

La SAAF étudie les absorptions de lumière par l'atome libre. C'est l'une des principales techniques mettant en jeu la spectroscopie ou spectrométrie atomique dans le domaine UV-visible utilisée en analyse chimique.

L'abaissement des limites de détection, la correction des absorptions non spécifiques, l'apport de l'informatique ont permis d'améliorer considérablement la maîtrise de cette méthode analytique de dosage. [39]

I.4.1.1. Principe de la technique SAAF

L'absorption atomique est un processus qui se produit lorsqu'un atome à l'état fondamental passe à l'état excité par l'absorption d'une énergie, sous la forme d'un rayonnement électromagnétique, qui correspond à une longueur d'onde spécifique. Elle permet de quantifier les éléments métalliques en solutions. Chaque élément a un nombre spécifique d'électrons associés à son noyau.

Lors du procédé d'absorption atomique, un échantillon liquide est introduit dans un atomiseur où se produisent les atomes à l'état fondamental. Le rayonnement d'une source lumineuse émet le spectre de l'élément à analyser. Le spectre passe à travers la flamme tube contenant les atomes de l'élément. Le rayonnement est absorbé induisant une transition électronique de l'état fondamental à un état excité. Ensuite, les rayons émis sont transmis au monochromateur avant d'être détectés. Un détecteur mesure la quantité de lumière absorbée et un signal électronique est produit en fonction de l'intensité lumineuse. Ce signal est traité et la quantité d'analyte dans l'échantillon est déterminée en fonction de l'absorbance mesurée [35].

I.4.1.2. Appareillage

Les instruments de base pour la spectrométrie d'absorption atomique comportent quatre parties principales :

Le faisceau lumineux issu de la source (1) (figure2) traverse la chambre d'absorption (flamme) (2) dans laquelle l'élément se trouve porté à l'état atomique (atomisation), avant d'être focalisé sur la fente d'entrée d'un monochromateur (3) qui sélectionne un intervalle très étroit de longueurs d'onde (sélection de la longueur d'onde). Le trajet optique se termine sur la fenêtre d'entrée du détecteur (4).

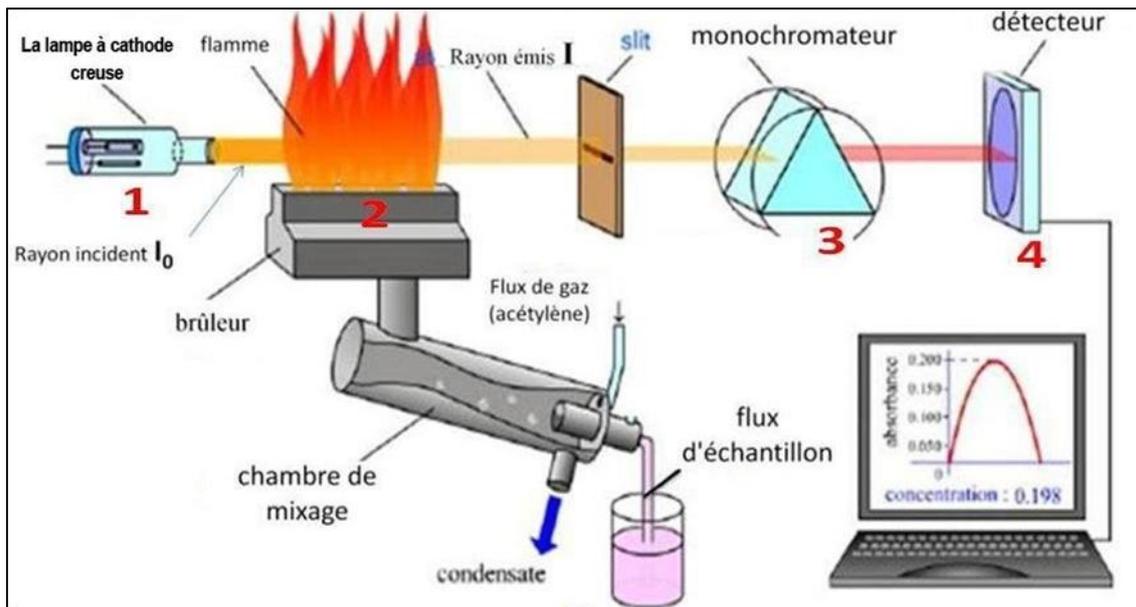


Figure 2: Dispositif expérimental d'absorption atomique

a. Source lumineuse

La lampe émet le spectre lumineux spécifique à l'élément analysé. La cathode et l'anode de la lampe sont composées uniquement de l'élément dont le spectre lumineux doit être produit. Un potentiel électrique est appliqué entre l'anode et la cathode, ce qui a pour effet d'ioniser le gaz contenu dans la lampe. Les ions de gaz vont ensuite entrer en collision avec la cathode, ce qui déloge des atomes métalliques. Ces atomes vont aussi entrer en collision avec les ions de gaz ce qui les fait passer à un état d'excitation. Ils retournent aussitôt à leur état de base ce qui produit l'énergie lumineuse désirée [35].

On utilise quatre sources lumineuses :

- Lampe à cathode creuse (la plus répandue)
- Lampe à décharge sans électrode EDL.
- Super lampe et ultra lampe.
- Lampe à vapeur de mercure.

• Lampe cathode creuse

La source la plus utilisée aujourd'hui est la lampe à cathode creuse (figure 3). Ces sources représentent à l'heure actuelle, la solution la plus fréquemment adoptée. Leur fabrication est bien maîtrisée et leur durée de vie a été sensiblement améliorée. Elles se trouvent pratiquement

pour tous les éléments métalliques, encore que pour les métaux lourds, fusibles à basse température [36].

Elle se compose d'une cathode cylindrique creuse du métal à analyser et d'une anode de tungstène, enfermée dans une enveloppe de verre scellée pourvue d'une fenêtre en verre ou en quartz. Un vide très poussé est réalisé à l'intérieur de l'ampoule qui est ensuite muni d'un gaz rare. Les éléments employés sont essentiellement l'argon, le néon et l'hélium à basse pression (de l'ordre d'un millimètre de mercure).

Lorsqu'un potentiel de quelques centaines de volts est appliqué entre les deux électrodes, une décharge s'établit. Le gaz rare est alors ionisé et ces ions bombardent alors la cathode, arrachant des atomes à celle-ci. Ces atomes sont donc libres et sont excités par chocs : il y a émission atomique de l'élément constituant la cathode creuse.

La particularité du rayonnement ainsi émis est qu'il est constitué de raies très intense et très fines [35,36].



Figure 3: Lampe à cathode creuse.

b. Le nébuliseur

L'échantillon à analyser est en solution. Celle-ci est aspirée au moyen d'un capillaire par le nébuliseur. A l'orifice du nébuliseur, du fait de l'éjection d'un gaz à grande vitesse, il se crée une dépression. La solution d'analyse est alors aspirée dans le capillaire et à la sortie, elle est pulvérisée en un aérosol constitué de fines gouttelettes. Cet aérosol pénètre alors dans la chambre de nébulisation dont le rôle est de faire éclater les gouttelettes et d'éliminer les plus grosses. Ce brouillard homogène pénètre alors dans le brûleur.

c. La flamme (atomisation)

Le brouillard (l'aérosol) est ensuite aspiré vers le brûleur où la flamme évapore l'eau et casse les molécules en atomes isolés. Ce processus de vaporisation s'appelle atomisation.

Dans la flamme, l'aérosol est transformé c'est-à-dire évaporation du solvant et les sels se sont transformés en atomes. Il y a processus de réduction nécessitant une haute température de la flamme. Cette dernière est formée d'un mélange d'air acétylène (air-C₂H₂) ou d'oxyde nitreux- acétylène (N₂O-C₂H₂) [35]. La flamme air acétylène est la plus répandue et permet de réaliser le dosage de nombreux éléments. Sa température est de 2500°C environ.

Il faut noter que seulement 10% de la solution se retrouvent dans la flamme et qu'après des phénomènes complexes de vaporisation, dissociation, recombinaison, on obtient une proportion plus ou moins forte d'atomes libres susceptibles d'absorber le rayonnement [37]. C'est pour cela que l'on est obligé de préparer des étalons ayant une composition (une matrice) aussi voisine que possible que celle des échantillons afin de maîtriser au mieux les phénomènes physico-chimiques (nébulisation, vaporisation, réactions chimiques) qui interviennent dans l'obtention des atomes libres à l'état fondamental [13].

d. Monochromateur

Le faisceau incident (source émise) est un spectre de raies qui contient : les raies de l'élément à doser et les raies du gaz de remplissage, les raies d'éventuelles impuretés ainsi que les raies de l'atomiseur (flamme) par conséquent, c'est une lumière polychromatique. Le monochromateur est la partie la plus importante en spectrométrie d'absorption atomique, il reçoit les rayonnements et son rôle consiste à éliminer toute la lumière, quelle que soit son origine, ayant une longueur d'onde différente de celle à laquelle on travaille pour avoir un faisceau monochromatique [38].

e. Détecteur

La lumière sélectionnée par le monochromateur est dirigée vers le détecteur. Le détecteur est un transformateur c'est-à-dire convertit le signal de la lumière en signal électrique proportionnel à l'intensité de la lumière. En spectrométrie d'absorption, la grandeur physique observée est le flux lumineux reçu par un détecteur de photons appelé : photomultiplicateur. Il transforme en courant tous les photons reçus. Ensuite, il traite le signal pour l'amener à une valeur compatible avec la lecture faite à l'aide d'un appareil indicateur. Et c'est l'amplificateur sélectif qui transmettra, au système de lecture d'absorption, le signal [35].

Il existe trois types de détecteurs :

- Les détecteurs thermiques.

- Les détecteurs pyroélectriques.
- Le photomultiplicateur.

I.4.1.3. Interférences

La mesure d'absorption spécifique à un élément peut être perturbée par des absorptions non spécifiques et différentes interactions qui peuvent être corrigées ou compensées par différentes méthodes.

Interférences spectrales (absorptions non spécifiques)

Phénomènes ayant leur siège dans la source d'atomisation et affectant la mesure spectrale d'absorbance de l'analyte :

- Par superposition (chevauchement) de raies.
- Par la présence de bandes d'absorption moléculaire.
- Par la diffusion de la lumière incidente sur des particules solides ou liquides présentes dans l'atomiseur. Elles se traduisent souvent par une translation de la droite d'étalonnage établie en milieu complexe, par rapport à celle obtenue en milieu simple (interférences additives).

Interférences chimiques (effets de matrice)

Les interférences chimiques résultent des modifications, dans la source d'atomisation, des processus de dissociation, d'oxydoréduction ou d'ionisation. Elles altèrent la densité de vapeur atomique ou sa vitesse de formation.

Interférences physiques (interférences de transport)

Les interférences physiques sont généralement liées aux propriétés physiques des solutions étudiées (changement de viscosité entre les étalons et les échantillons) [38].

I.4.1.4. Avantages et limitations de la méthode

La spectrométrie d'absorption atomique à flamme présente plusieurs avantages on site [13] :

- C'est une méthode quantitative simple, rapide, sensible, très sélective et relative.
- Elle nécessite une faible quantité d'échantillon.
- La technique est simple si on sait préparer les solutions initiales.
- Les solutions étalons sont faciles à préparer.

- Elle est moins coûteuse.

Cependant, on peut noter un certain nombre de limites :

- Pour des raisons technologiques, certains éléments ne peuvent être analysés.
- L'existence parfois d'interférences chimiques sévères (exemple : calcium/phosphore).
- L'aspect non qualitatif de la technique impose la connaissance des éléments à doser afin de choisir la source adaptée.
- Ne permet pas l'analyse simultanée d'éléments.
- Les réglages préliminaires se basent sur des paramètres qui ne sont pas toujours indépendants.
- Nécessité d'avoir des concentrations assez faibles.

I.4.1.5. Domaine d'applications

La SAAF permet l'analyse de presque tous les métaux et métalloïdes (Cu, Zn, Pb, Cr, Fe, Cd...etc) dans les échantillons biologiques, métallurgiques, archéologiques, pharmaceutiques et atmosphériques. Elle couvre donc un vaste éventail d'applications. Dans le domaine pharmaceutique on peut citer :

- Dosage du cobalt dans la Vit B12.
- Dosage de Mg dans les suppléments nutritionnels.
- Dosage du Ca dans les préparations à base de Ca.
- Recherche d'impuretés.
- Analyse des boissons.
- Analyse des eaux potables.
- Dosage du Ca, Sr, Zn dans les os [39].

I.4.2. Spectrométrie de masse à plasma à couplage inductif (ICP-MS)

I.4.2.1. Principe de la technique ICP-MS

C'est une technique qui associe deux technologies bien connues : le plasma à couplage inductif et le spectromètre de masse (figure 4). Son principe fondamental est la génération d'ions chargés positivement à partir d'une décharge de plasma à haute température. Les masses de ces ions sont ensuite analysées par un spectromètre de masse quadripolaire qui agit selon le rapport masse atomique/charge pour la séparation des ions [40].

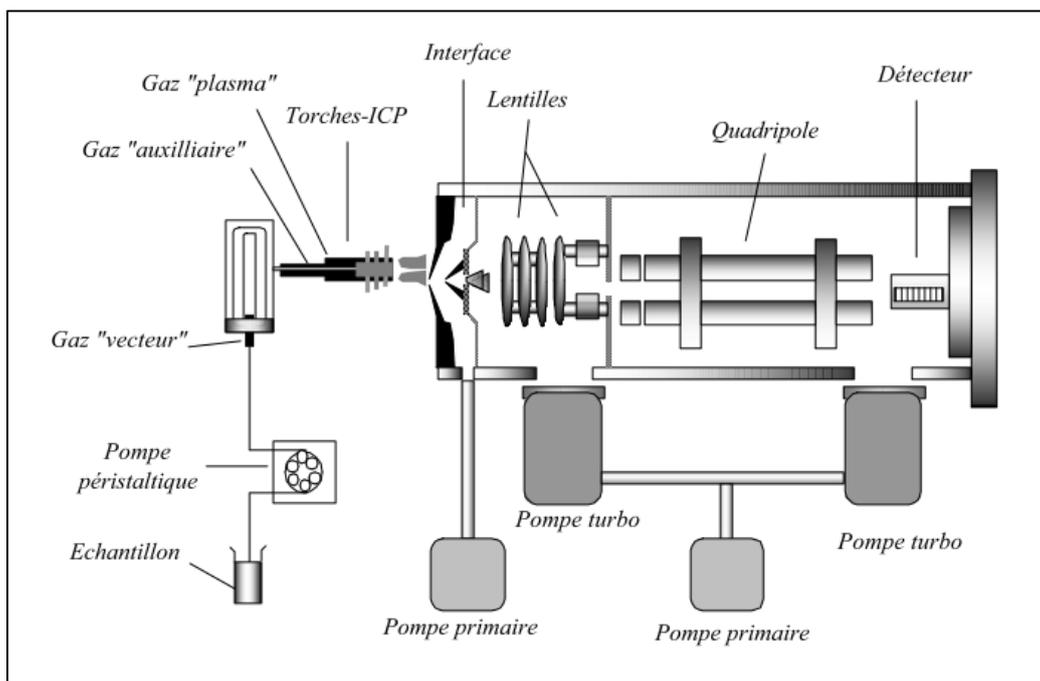


Figure 4 : Dispositif d'un système ICP-MS

I.4.2.2. Appareillage

a. Système d'introduction des échantillons

Le système d'introduction d'échantillon est un maillon important dans la conception de l'ensemble. On a coutume de dire qu'il constitue le « talon d'Achille » de la spectroscopie atomique, car dans de nombreux cas, c'est l'étape qui détermine la précision, l'exactitude et la limite de détection des mesures [40].

Les différents systèmes visent à fournir au plasma un échantillon sous forme très fine quelle que soit la forme physique de départ [41].

Il permet à une pompe péristaltique d'amener l'échantillon au nébuliseur à un débit de 1 ml/min, ce dernier réalise la dispersion de l'échantillon en fines gouttelettes, créant ainsi un aérosol liquide composé de microgouttelettes de quelques μm à l'aide d'argon gazeux [40].

On peut considérer que le mécanisme d'introduction d'échantillon liquide dans le plasma est divisé en deux étapes distinctes, génération de l'aérosol par le nébuliseur, et sélection des gouttelettes par la chambre de nébulisation [42].

b. Torche à plasma

♦ Définition du plasma :

Le plasma est un gaz dans lequel une part importante d'atomes est ionisée. Il est électriquement neutre du point de vue macroscopique (équilibre entre particules chargées et électrons libres).

Il est généré à partir d'un flux d'argon à haute température entre 4000 et 10000 K. Ce gaz garde les propriétés mécaniques d'un gaz parfait, avec des conductivités thermique et électrique plus élevées [41].

♦ Dispositif de la torche à plasma :

La torche est le dispositif à l'intérieur duquel s'effectue la réaction plasma (figure 5). Elle est généralement constituée de trois tubes concentriques qui sont respectivement :

- ✓ Le tube extérieur ou tube d'enceinte : il isole les spires du plasma qui est un conducteur électrique, il est obligatoirement conçu en matériaux réfractaire.
- ✓ Le tube central qui sert à guider le gaz plasmagène. Il est généralement en silice mais des tubes métalliques ont déjà été utilisés.
- ✓ L'injecteur par lequel arrive le gaz vecteur d'aérosol. Il peut être en quartz, en Alumine, en zircone ou même métallique.

Le tube extérieur doit dépasser légèrement l'inducteur pour éviter la formation d'arcs entre les spires et le plasma. Il peut aussi être beaucoup plus long. Le tube centrale et l'injecteur arrivent approximativement au niveau de la base de l'inducteur. Le gaz d'entraînement de l'aérosol est toujours introduit par l'injecteur dans l'axe de la torche [40].

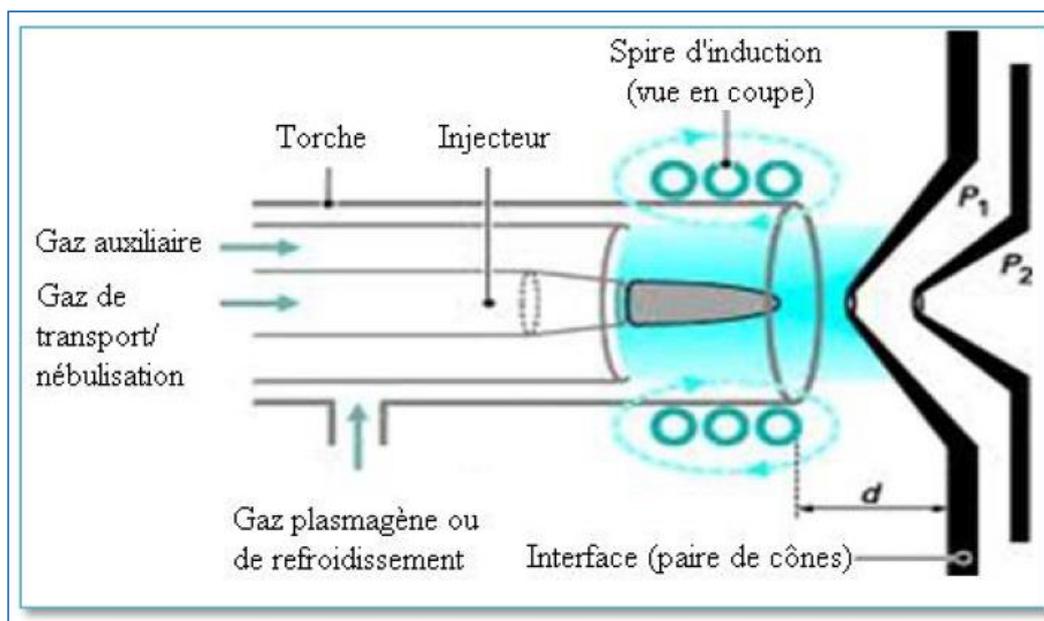


Figure 5: Schéma de torche à plasma ICP-MS.

c. Interface

L'interface (figure 6) est l'élément central du système ICP-MS. Sa fonction est de transférer un échantillon représentatif du plasma d'ions vers une chambre sous vide où les ions sont ensuite focalisés.

Une fois que les éléments de l'échantillon sont convertis en ions dans le plasma, ils sont introduits dans le spectromètre de masse par l'intermédiaire de deux cônes d'interface. L'intérêt de ces cônes est d'échantillonner la partie centrale du faisceau d'ions provenant de la torche ICP.

Le premier cône appelé échantillonneur sert à extraire les ions du plasma.

Le deuxième cône porte le nom d'écorceur. Celui-ci prélève le centre du jet Supersonique [40].

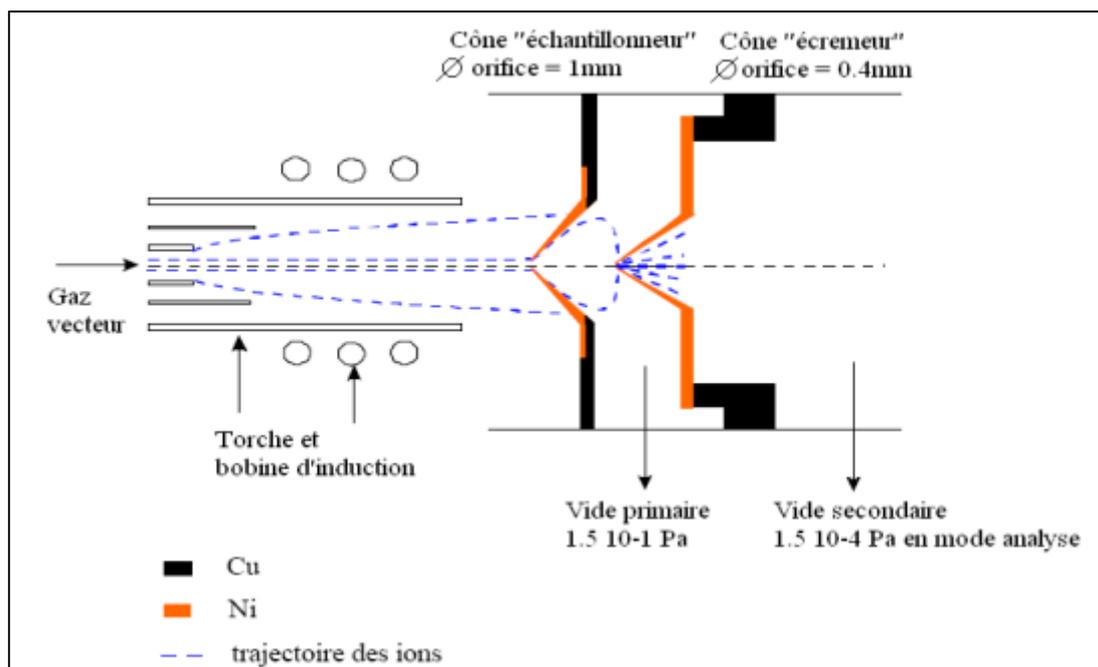


Figure 6 : Zone d'interface avec les deux cônes d'un ICP-MS .

d. Quadripôle et détection

Les ions sont séparés grâce à un quadripôle qui utilise la stabilité des trajectoires des ions dans un champ oscillant selon leur rapport m/z .

L'analyseur quadripolaire est composé de quatre barres parallèles de section circulaire ou hyperbolique comme illustre la figure 7.

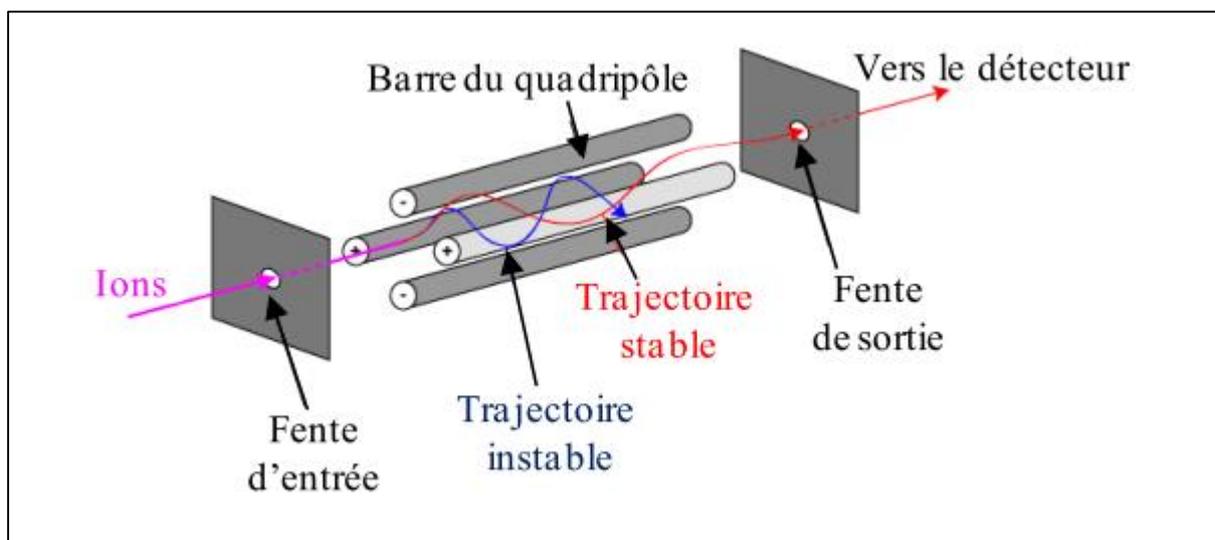


Figure 7: Schéma d'un filtre quadripolaire d'un ICP-MS.

Une fois que les ions ont été séparés par leur rapport masse sur charge, ils doivent être alors détectés ou comptés par un détecteur approprié [40].

I.4.2.3. Interférences : [40]

Bien qu'il s'agit sans aucun doute d'une technique analytique puissante, l'ICP-MS est toujours affectées par diverses interférences qui peuvent introduire des erreurs majeures dans les résultats s'ils ne sont pas consciemment analysés et maintenus sous contrôle.

Il existe deux types d'interférences en ICP-MS :

✚ Les interférences non spectroscopiques

Les interférences non spectroscopiques résultent des effets de matrices comme :

- Viscosité de la matrice (concentration en acide, sel dissout...).
- Changements du degré d'ionisation des éléments dus à la suppression de l'ionisation des analytes par des éléments majeurs qui s'ionisent facilement.
- Effets d'espace de charge dus au fait que les ions légers sont plus défocalisés que les ions lourds.

Il existe plusieurs méthodes pour affranchir les effets des matrices, les plus recommandés sont :

- Méthodes des ajouts dosés : consistent à tracer la courbe d'étalonnage réelle à partir de la solution inconnue en y ajoutant différentes quantités connues d'une solution étalon.
- Dilution : La dilution de l'échantillon permet de diminuer les effets de matrice. Ceci dit sa mise en œuvre est impossible lorsque l'analyte est présent à l'état de trace.

Les interférences spectrales ou spectroscopiques

Les interférences spectrales constituent l'une des principales difficultés analytiques rencontrées en ICP-MS. Elles correspondent à la détection par spectrométrie de masse de deux espèces différentes dont les rapports m/z sont trop proches pour être résolus par l'appareil.

Ces interférences sont généralement divisées en trois catégories :

1. Les interférences isobariques ;
2. Les interférences poly-atomiques ;
3. Les interférences dites de double charge M^{2+} .

I.4.2.4. Avantages et inconvénients de la méthode

Avantages

- Temps d'analyse quantitative et qualitative rapide.
- Vitesse de balayage très élevée avec l'analyseur quadripolaire.
- Excellentes limites de détection, même pour les éléments les plus difficilement ionisables.
- Permet d'analyser les matrices les plus complexes (sang, sérum et urine, etc.)
- Méthode extrêmement sensible, et cela sur un très grand nombre d'éléments.
- Simplicité des spectres permettant l'analyse qualitative et la rapidité d'acquisition de toute l'information ;
- Bonne précision et exactitude (~1-3 % pour le mode solution ; ~1-10 % pour le mode laser) ;
- Relativement des petits volumes d'échantillons sont requis (1-3 ml en mode solution).
- Possibilité de couplage avec les techniques séparatives de chromatographie en phase gazeuse (CPG) ou liquide (HPLC) généralement, pour pouvoir déterminer la forme chimique d'un élément (analyses spécifique) dans l'échantillon.

- Choix du système d'introduction ;

Inconvénients

- Coût d'achat élevé et une maintenance délicate du fait du vide. Il faut donc un personnel expérimenté.
- Limitation en solides dissous dans les solutions présentées à environ 0,2 % (2g/L)
- Risques de bouchage de l'interface torche/spectromètre de masse.
- Méthode destructive.

I.4.2.5. Domaine d'application

L'ICP-MS est aujourd'hui devenue une technique de prédilection utilisée en routine pour l'analyse élémentaire dans des domaines très variés tels que : Géologie, Environnement, Biomédical, Biologie, Industrie alimentaire, Industrie pharmaceutique, Industrie électronique, Semi-conducteur, Nucléaire, Pétrochimie, Géochimie, Archéologie...etc [43].

- **Géologie et Géochimie** : l'analyse élémentaire des roches, sols, sédiments, lixiviats de sols, et fossiles, a plusieurs objectifs, dont la datation des minéraux, et l'empreinte géochimique pour étudier la formation des roches.
- **Environnement** : les applications environnementales sont d'une grande importance pour le suivi des pollutions (métaux lourds), où les normes demandent des limites de quantification de plus en plus basses. Aujourd'hui de nombreux échantillons environnementaux sont analysés pour la détermination d'éléments traces : les eaux potables, eaux souterraines, eaux de rejets, eaux de rivières, eaux de mer, rejets solides, sols, borbier, sédiments, arbres (écorce, anneaux de croissance du tronc, feuilles),
- **Biomédical** : Analyses de traces de métaux lourds contenu dans les os, tissus biologiques, urines, sang.
- **Biologie** : Traces de métaux contenus dans les protéines et les enzymes.
- **Agro-alimentaire** : Le contrôle qualité des aliments et boissons, car l'industrie alimentaire est soumise à des réglementations particulièrement strictes concernant la qualité et la sécurité de ces produits.
- **Industrie pharmaceutique** : Aussi bien dans les phases de recherche et de mise au point de nouvelles molécules, que pour le contrôle qualité des médicaments.
- **Industrie électronique et Semi-conducteur** : Caractérisation du haut degré de pureté métallique des semi-conducteurs et isolants.

- **Nucléaire** : analyse élémentaire dans différents types d'échantillons produits par l'industrie nucléaire, incluant matières nucléaires, déchets radioactifs, sols, eaux, étude d'impact sur l'environnement et contrôle de santé humaine.
- **Pétrochimie** : l'analyse d'éléments traces métalliques dans les produits pétroliers.
- **Archéologie** : analyses de traces élémentaires dans les os, céramiques ou autres artefacts.

I.5. Traitement des données statistiques

I.5.1. Limite de détection

La limite de détection (LD) est la plus petite concentration du composé à doser que la méthode analytique est capable de détecter (mais pas de quantifier) avec un bon niveau de confiance. A partir de cette concentration, on peut affirmer que le composé est présent. En revanche, en dessous de cette concentration, le signal est trop proche du bruit de fond analytique, il n'est donc pas possible de dire si le composé est présent. Le signal observé peut être lié uniquement au bruit.

La limite de détection peut être estimée par :

$$X_{LD} = 3 S_0 + X_{BL}$$

Avec :

X_{BL} : concentration moyenne de l'échantillon blanc.

S_0 : écart-type des résultats obtenus sur un échantillon blanc (à l'exclusion des valeurs aberrantes). Cet écart-type doit être obtenu sur au moins 10 déterminations indépendantes et complètes de la concentration de l'analyte sur un blanc de matrice.

I.5.2. Limite de quantification

La limite de quantification (LQ) est la plus petite concentration du composé à doser pour laquelle la méthode analytique est capable de donner une valeur quantifiée avec une bonne précision (c'est-à-dire une faible incertitude). En dessous de cette concentration (entre la LD et la LQ) le composé est bien détecté mais mal quantifié, on peut estimer malgré tout une concentration, mais l'incertitude sur la valeur quantifiée sera très importante.

La limite de quantification peut être estimée par :

$$LQ = 10s_0 + X_{BL}$$

I.5.3. Erreur relative δ

L'erreur relative dépend de deux variables ; erreur absolue et valeur expérimentale de la mesure. Par conséquent, ces deux paramètres doivent être connus pour calculer l'erreur relative. L'erreur relative est calculée par le rapport d'erreur absolue et de la valeur expérimentale. Il est exprimé en pourcentage ou en fraction de sorte qu'il n'a pas d'unités.

Elle estimée par la relation suivante :

$$\delta = \frac{x_{\text{réf}} - x}{x_{\text{réf}}}$$

Chapitre II

Matériels et Méthodes

II.1. Origine des échantillons de sédiments

Les échantillons sélectionnés pour cette étude sont des sédiments portuaires et sédiment marin, séchés et tamisés et cela dans le cadre d'un essai interlaboratoires organisé par l'Association Générale des Laboratoires d'Analyses de l'Environnement (A.G.L.A.E). Toutes les expériences et caractérisations ont été réalisées aux laboratoires du Service Géochimie Minérale au Centre de Recherche et Développement (CRD) Boumerdes.

Tableau 1 : Présentation des essais 20M9.2 et 21M9.1 (sédiments portuaires).

Code d'essai	20M9.2		21M9.1	
Identification d'échantillons	Flacon A	Flacon B	Flacon A	Flacon B
Groupe de paramètres	Cu, Cd ,Mn			
Matrice utilisée	Sédiment portuaire			
Traitement	Séchage, broyage, tamisage à 150 µm			
Conditionnement	Flacons en Polyéthylène de 100 ml contenant 50 g de matériau			
Préparation des échantillons	Association AGLAE			

Tableau 2 : Présentation des essais 22M9.1 (sédiment marin).

Code d'essai	22M9.1	
Identification du lot d'échantillon	Flacon A	flacon B
Groupe de paramètres	Cu, Cd ,Mn	
Matrice utilisée	Marin	
Traitement	Séchage, broyage, tamisage à 150 µm	
Conditionnement	Flacons en Polyéthylène de 100 ml contenant 50 g de matériau	
Préparation des échantillons	Association AGLAE	

II.2. Protocole d'échantillonnage des sédiments

Les échantillons de tous les sédiments (figure 8) sont prélevés conformément au protocole élaboré par le guide d'échantillonnage à des fins d'analyses environnementales (échantillonnage des sols). Ce protocole décrit non seulement la procédure à suivre au moment du prélèvement, mais aussi les étapes qui le précèdent pour la préparation du matériel utilisé pour l'échantillonnage.



Figure 8: Echantillons des sédiments préparés.

Dans le cadre de notre travail, nous avons utilisé les échantillons préalablement préparés par la Société AGLAE.

II.3. Prétraitement et préparation des solutions d'échantillons

L'échantillon soumis à l'analyse par SAAF et ICP-MS dans un plasma nécessite d'être sous forme aqueuse.

L'ensemble du matériel utilisé dans les expériences de laboratoire (verreries, fioles...) est systématiquement décontaminé au moyen d'acide nitrique à 1% (v/v) afin d'éviter toute contamination.

II.3.1. Détermination de la teneur pondérale en matière sèche et en eau

Cette procédure permet d'une part de quantifier la teneur en eau dans l'échantillon et d'autre part d'exprimer les résultats en fonction de la masse sèche du sédiment étudié.

Pour la détermination de la teneur pondérale en matière sèche et en eau, une portion de l'échantillon est chauffée à (105 ± 5) °C dans une capsule préalablement pesée jusqu'à une masse constante. La différence entre le poids du résidu séché à (105 ± 5) °C et le poids de la capsule vide sert à mesurer la teneur en matière sèche.

Appareillage et réactifs

- Etuve de séchage (**memmert**).
- Creusets en verre à fonds plats.
- Balance analytique.
- Sédiments (6 échantillons).
- Spatule.
- Dessiccateur contenant un agent déshydratant actif (silicates).

Mode opératoire

La détermination de la matière sèche et eau (figure 9) s'effectue selon la norme **NFEN 12880 (Août 2000)** :

- Placer les creusets vides dans l'étuve de séchage réglée à 105°C durant au moins 30 min.
- Laisser refroidir à température ambiante dans le dessiccateur (45 minutes minimum).
- Peser les creusets vides et noter la masse (**m₀**).
- Peser 4g de chaque échantillon des sédiments et noter la masse (**m₁**).
- Sécher les échantillons des sédiments pesés (4 g de chaque échantillon) dans l'étuve pendant 16h à 105°C (pour éliminer l'humidité).
- Laisser refroidir dans le dessiccateur (45 minutes au minimum).
- Peser une deuxième fois les creusets contenant la matière sèche et noter la masse (**m₃**).

La teneur en matière sèche ($m_3 - m_2$) doit être considérée comme constante, si la masse obtenue après une heure supplémentaire de séchage ne diffère pas de plus de 0.5% de la valeur mesurée précédemment, on arrête le séchage. Dans le cas contraire on continue le séchage jusqu'à obtention d'une masse constante c.-à-d. sédiment complètement sec.



Figure 9 : Détermination de la matière sèche et eau dans les sédiments.

La teneur en matière sèche et en eau est calculée par les formules suivantes :

$$\text{Teneur en matière sèche : } TMS = \frac{m_3 - m_0}{m_2 - m_0} * f$$

$$\text{Teneur en eau pondérale : } W_{H_2O}(\%) = \frac{m_1 - m_2}{m_2 - m_0} \times 100$$

Avec :

f : facteur de conversion, égale à 100 pour des résultats exprimés en pourcent (%) et égale à 1000 pour des résultats exprimés en (g/kg).

m₀ : masse de la capsule vide en gramme.

m₁ : masse de la capsule contenant l'échantillon de sédiment en gramme.

m₂ : somme des deux masses m₀ et m₁ (m₂= m₀ + m₁).

m₃ : masse de la capsule contenant la matière sèche de l'échantillon de sédiment en gramme.

II.3.2. Détermination de la perte au feu (PAF)

La PAF est largement utilisée pour estimer la teneur en matière organique, elle est jugée efficace, rapide et peu coûteuse [44].

On procède à cette opération pour évaporer le CO₂, H₂O et la matière organique contenue dans les sédiments, à haute température.

Une quantité précise de l'échantillon préalablement séché est pesée dans un creuset de masse (m₀) (calcination). L'étape de calcination permet d'oxyder les matières organiques et constitue

une préminéralisation de l'échantillon, favorisant la mise en solution des éléments traces métalliques.

Appareillage et réactifs

- Four à moufle.
- Creusets en porcelaine.
- Dessiccateur.
- Balance analytique.
- Pince de manutention pour le retrait des creusets.
- Spatule.

Mode opératoire

La détermination de la perte au feu (figure 10) a été réalisée selon la norme **NF EN 12879 (Août 2000)** :

- Placer les creusets vides dans le four à moufle et les chauffer à (550 ± 25) °C pendant au moins 20 min (pour la décontamination des creusets).
- Transférer les creusets du four à moufle au dessiccateur après une phase intermédiaire de refroidissement sur une plaque métallique, puis laisser le refroidissement se poursuivre à température ambiante pendant 45min au minimum.
- Peser les creusets vides et noter la masse (**m₀**).
- Peser 2g de chaque échantillon de sédiments séché dans les creusets et noter la masse (**m₁**).
- Introduire les creusets dans le four et les chauffer à (550 ± 25) °C pendant 4 h (calcination).
- Retirer les creusets très chauds du four à moufle et les laisser refroidir à température ambiante sur une tôle propre pendant quelques minutes.
- Peser les creusets contenant les résidus calcinés et noter la masse (**m₃**).



Figure 10 : Détermination de la perte au feu dans les sédiments.

Le calcul de la perte au feu est donné par la formule suivante :

$$\text{PAF (\%)} = \frac{m_1 - m_2}{m_1 - m_0} \times 100.$$

Avec :

m₀ : masse du creuset vide en gramme.

m₁ : masse du creuset contenant l'échantillon sec en gramme.

m₂ : somme des deux masses m₀ et m₁ (m₂ = m₀ + m₁).

m₃ : masse du creuset contenant le résidu calciné.

II.3.3. Minéralisation et mise en solution des échantillons

Cette étape doit permettre l'élimination des matières organiques et des impuretés tout en stabilisant l'analyte.

Appareillage et réactifs

- Bécher en Polytétrafluoroéthylène (PTFE).
- Four à moufle (550±25) °C.
- Creusets en porcelaine.
- Balance analytique.
- Spatule.
- Plaque chauffante réglée à la température de 160°C environ.

- Fioles jaugées de 100 ml.
- Entonnoirs.
- Papier filtre.
- Eau ultra pure.
- Acide fluorhydrique HF (48%).
- Acide perchlorique HClO₄ (60%).
- Acide chlorhydrique HCl (37%).

Mode opératoire

Le protocole appliqué nécessite l'utilisation d'un mélange triacide HF, HClO₄ et HCl. La mise en solution par attaque acide (figure 11) s'effectue selon la norme **NFX31-147 (Juillet 1996)**.

- Peser 0.5 g d'échantillons séchés dans des creusets en porcelaine.
 - Placer les creusets dans le four à moufle durant 4 h à 450°C (calcination).
 - Retirer les creusets du four et laisser refroidir à température ambiante.
 - Verser les résidus calcinés dans un bécher en (PTFE) et rincer les parois des creusets avec l'eau ultra pure pour éviter la perte des échantillons.
 - Ajouter sous la hotte 10 ml de l'acide fluorhydrique et 3 ml de l'acide perchlorique.
 - Porter le mélange sur la plaque chauffante à 160°C et laisser évaporer à sec jusqu'à formation d'un résidu.
 - Ajouter 2 ml d'acide chlorhydrique et quelques millilitres d'eau ultra pure.
- Reporter le mélange sur la plaque chauffante pour la dissolution du résidu.
- Filtrer la solution avec du papier filtre dans une fiole jaugée de 100 ml et compléter avec l'eau ultra pure jusqu'au trait de jauge.



Figure 11 : Minéralisation et mise en solution des sédiments

II.4. Dosage des métaux lourds (Cd, Cu, Mn)

II.4.1. Par SAAF

L'appareil utilisé pour cette étude est un spectromètre d'absorption atomique à flamme air-acétylène, à double faisceau de marque **Analytikjena**, modèle **ZEEnit700** (figure 12), associé à un micro-ordinateur pour le traitement des données, et comprend les éléments suivants :

- Source d'émission primaire : tourelle qui peut contenir jusqu'à six lampes à cathode creuse.
- Système d'introduction de l'échantillon (nébuliseur, chambre de nébulisation).
- Source d'atomisation constituant la cellule d'absorption (brûleur).
- Sélecteur de radiation (monochromateur).
- Détecteur (photomultiplicateur).



Figure 12 : Spectromètre d'absorption atomique à flamme **Analytikjena (ZEEnit700)**.

a. Principe

Nébulisation de l'élément recherché (ou de l'échantillon dilué) dans la flamme d'un spectromètre d'absorption atomique. Détermination direct de la concentration de chaque élément à l'aide d'une courbe d'étalonnage (voir annexes).

b. Mode opératoire**➤ Préparation des solutions d'étalonnage**

Avant chaque série de mesure des solutions d'échantillons, on prépare au moins quatre solutions d'étalonnage couvrant pour chaque élément considéré, la gamme des concentrations à doser.

➤ Etalonnage et dosage

Régler les conditions de nébulisation et de la flamme (débit d'aspiration, nature de la flamme, position de faisceau optique dans la flamme) de l'élément à doser.

Ajuster le zéro instrumentale avec de l'eau distillée.

Tracer la courbe d'étalonnage en portant les concentrations du métal (en milligrammes par litre) des solutions d'étalonnage en abscisse et les valeurs correspondantes de l'absorbance en ordonnée. La gamme de dosage est généralement donnée par le constructeur (La courbe d'étalonnage doit être droite, ou voisine d'une droite. Si ce n'est pas le cas vérifier les réglages de l'appareil).

Régler l'auto zéro de l'appareil avec de l'eau bidistillée (aspirer de l'eau bidistillée entre chaque mesure).

Pulvériser l'échantillon en solutions dans la flamme et noter la concentration de l'élément à doser, l'écran affiche les résultats moyens ainsi que les absorbances.

II.4.2. Par ICP-MS

L'appareil utilisé pour cette étude est un spectromètre de masse à plasma à couplage inductif de marque **Agilent Technologies (Agilent série 7700x)** (figure 13). Il comprend les éléments suivants :

- Échantillonneur automatique.
- Pompe péristaltique.
- Nébuliseur concentrique type **Meinhardt**.
- Chambre de nébulisation type **Scott**.
- Générateur de haute fréquence (27 MHz).
- L'interface se compose de deux cônes en nickel percés en leurs centres.

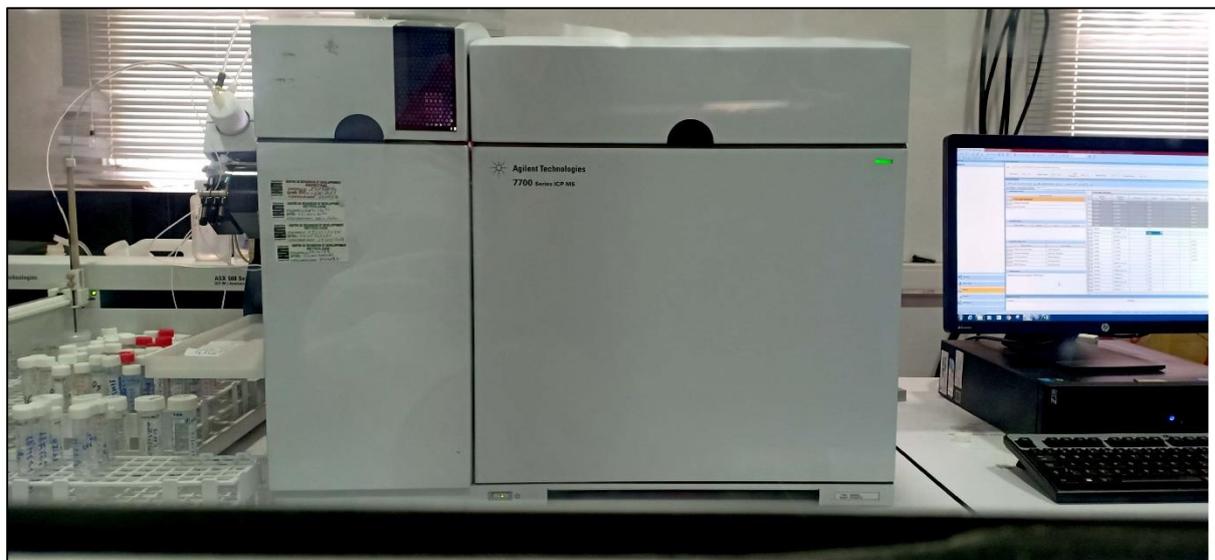


Figure 13 : Spectromètre de masse à plasma à couplage inductif **Agilent Technologies (série 7700x).**

➤ **Alimentation en gaz**

L'alimentation en gaz est réalisée à partir d'argon à 99,9999 % minimum de pureté. Assurant respectivement un minimum de débit de 20 L /min et une pression de sortie de 5 à 7 bars. L'ensemble du système est piloté par le logiciel **MassHunter**.

a. Principe

Une fois l'échantillon est mis en solution par attaque acide, le minéralisât peut ensuite être dilué avant analyse. Cette dilution permet de réduire les interférences dues aux acides. L'échantillon est entraîné dans un plasma d'argon par l'intermédiaire d'une pompe péristaltique et d'un nébuliseur, où les éléments contenus dans l'échantillon sont atomisés puis ionisés. Les ions ainsi formés dans le plasma sont introduits dans le spectromètre de masse par l'interface, et transmis par une série de lentilles électrostatiques vers le quadripôle pour être séparés en fonction de leur masse/charge et enfin captés par le détecteur.

La concentration d'un élément à une masse spécifique est déterminée directement à l'aide d'une courbe d'étalonnage.

b. Mode opératoire**➤ Préparation des solutions étalons**

L'étalonnage de l'appareil est classiquement effectué à l'aide de solutions « étalons » préparées à partir d'une solution mère commerciale et cela par dilution successives dans de l'eau distillée ultra-pure jusqu'à la concentration désirée, couvrant, pour chaque élément considéré, la gamme des concentrations à doser.

Les solutions étalons sont conservées dans des flacons en verre borosilicaté à l'abri de la lumière et placées au réfrigérateur une fois préparées.

➤ Mise en pratique d'une analyse par ICP-MS

Allumer le plasma, et attendre 21 min (le temps que prend l'appareil pour atteindre une certaine stabilité thermique).

Il est impératif de vérifier le bon fonctionnement de l'équipement avant de réaliser une analyse afin d'éviter tout dysfonctionnement. Cette opération appelée « tune » consiste à modifier certains paramètres réglables (débit de gaz, vitesse de la pompe, tensions des lentilles de focalisation...etc.) de manière à optimiser la réponse de l'appareil.

La tune est effectuée à partir d'une solution appelée Tuning solution contenant 1µg/l des éléments Li, Y, Ti, Co, Mg et Ce. Cette opération est effectuée à chaque démarrage de l'appareil.

Chaque série d'analyse débute par des solutions étalons. L'analyse d'une solution étalon est réalisée après la courbe de calibration.

Le système est rincé entre chaque analyse avec de l'eau acidifiée à l'acide nitrique à 0,1% (v/v). Ainsi, si la concentration d'un échantillon est supérieure à la concentration de l'étalon le plus haut de la gamme d'étalonnage, on réalise une dilution lors de la relance de l'échantillon.

Chapitre III

Résultats et discussions

III.1. Détermination de la teneur en matière sèche

Les masses obtenues lors de la pesée des échantillons des sédiments avant et après séchage sont présentés dans le tableau 3.

Tableau 3: Masses pesées avant et après séchage en gramme.

Echantillons Masses (g)	m₀	m₁	m₂	m₃
A₁[*]	27,7481	4,0002	31,7483	31,7068
B₁[*]	27,8581	4,0002	31,8583	31,8121
A₂[*]	27,2728	4,0003	31,2731	31,1669
B₂[*]	26,7619	4,0000	30,7619	30,6532
A₃[†]	25,5968	4,0001	29,5969	29,4519
B₃[†]	25,9875	4,0003	29,9878	29,8445

* : Sédiments portuaires, † : Sédiment marins.

Les résultats de la teneur pondérale en matière sèche et en eau sont présentés dans le tableau 4.

Tableau 4 : Teneur en matière sèche et en eau en pourcent (%).

Echantillons	Teneur en matière sèche (%)	Teneur en eau (%)
A₁[*]	98,9625	1,0483
B₁[*]	98,8450	1,0177
A₂[*]	97,3451	2,7272
B₂[*]	97,2825	2,7934
A₃[†]	96,3750	3,7612
B₃[†]	96,4177	3,7153

La teneur en matière sèche montre que les échantillons sédimentaires sont légèrement humides, environ 1 %, 2 %, 3% pour les sédiments 1, 2, 3 respectivement. Ces sédiments

doivent être séchés avant la minéralisation, pour connaître la valeur exacte de la masse de ces échantillons.

III.2. Détermination de la perte au feu (PAF)

Les masses obtenues lors de la pesée des échantillons des sédiments avant et après la calcination ainsi que les pourcentages de la PAF sont présentés dans le tableau 5 et illustrés sur la figure 14.

Tableau 5: Résultats de la PAF.

Echantillons Masses(g)	m ₀	m ₁	m ₂	m ₃	PAF(%)
A ₁ [*]	24,9222	2,0000	26,9222	26,7173	10,2460
B ₁ [*]	25,7704	2,0000	27,7704	27,5638	10,33
A ₂ [*]	27,1155	2,0003	29,1158	28,8058	15,4967
B ₂ [*]	25,8677	2,0000	27,8677	27,5597	15.4
A ₃ [†]	24,4852	2,0003	26,4855	26,1861	14,9677
B ₃ [†]	24,3426	2,0002	26,3428	26,0401	15,1334

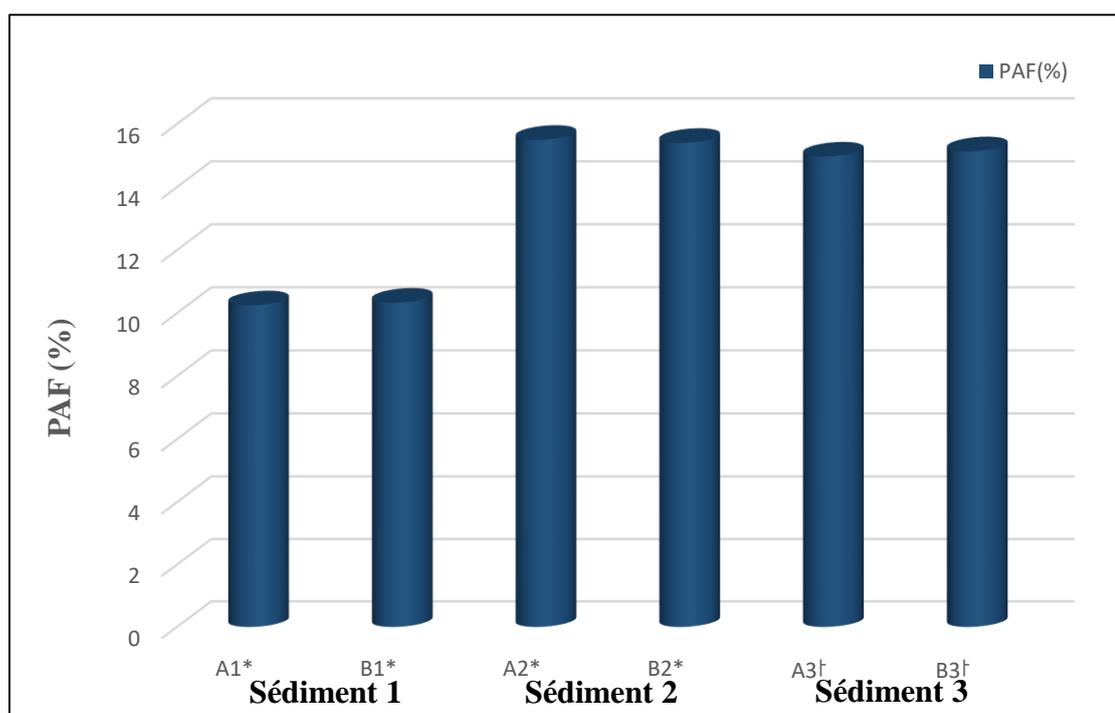


Figure 14 : Teneur en matière organique.

D'après les pourcentages obtenus de la perte au feu de la matière sèche calcinée à 550°C, on remarque en premier lieu que les valeurs de la PAF des deux échantillons de chaque sédiment sont très proches. A titre d'exemple, pour le sédiment 2, les valeurs des deux échantillons (A_2^* et B_2^*) sont de l'ordre de 15,4967 % et 15,4 % respectivement. Ceci indique qu'on n'a pas de perte dans les masses des échantillons pendant la pesée ou la calcination.

Les valeurs du taux de la matière organique sont comprises entre 10 et 15 % pour tous les échantillons. Les échantillons (A_1^* et B_1^*) sont les moins chargés en matière organique (environ 10 %).

La matière organique présente dans ces sédiments peut être d'origine naturelle essentiellement végétale ou bactérienne ou d'origine anthropique et donc issue des activités humaines [45].

D'après la littérature [44], on constate que nos sédiments sont moyennement contaminés (voir tableau 6).

Tableau 6 : Taux de contamination des sols par la matière organique.

Sol	Teneur en matière organique (%)
Faiblement organique	2 à 6
Moyennement organique	6 à 20
Fortement organique	> 20

Alors l'élimination de la matière organique devient une étape importante et indispensable avant la mise en solution des sédiments.

III.3. Dosage des métaux lourds (Cu, Cd et Mn) par SAAF et ICP-MS

Pour le dosage des échantillons, on a fait 5 répliques pour chaque mesure pour les deux méthodes.

Pour l'ICP-MS, on a réalisé une dilution (Facteur de dilution égale à 5) pour tous les échantillons.

Les valeurs réelles sont les concentrations certifiées obtenues par la société AGLAE.

III.3.1. Dosage du cuivre

Les résultats du dosage du cuivre par SAAF et ICP-MS sont montrés dans les tableaux 7 et 8 respectivement et illustré sur la figure 15.

Tableau 7 : Résultats du dosage du cuivre par SAAF.

Echantillons	Sédiment 1		Sédiment 2		Sédiment 3	
	A ₁ [*]	B ₁ [*]	A ₂ [*]	B ₂ [*]	A ₃ [†]	B ₃ [†]
Concentrations (mg/Kg)	111,68	116,9	237,2	241	130,04	133,3
	112	117,72	242,2	241	130,4	131,84
	113,38	117,28	245	238	135,38	130,72
	121,8	121,76	241,4	240	135,62	136,12
	111,68	116,9	244,6	240,6	137,02	142,74
Moyenne	114,108	118,112	242,08	240,12	133,692	134,944
V _r	111,66	111,66	234,307	234,307	135,13	135,13
S _z	±5,58	±5,58	±8,773	±8,773	±9,24	±9,24
δ (%)	-9,36	-9,61	-3,3	-2,4	1,06	0,13

V_r : valeur réelle, S_z : écart-type de la valeur réelle, δ : Erreur relative.

Tableau 8 : Résultats du dosage du cuivre par ICP-MS.

Echantillons	Sédiments 1		Sédiments 2		Sédiments 3	
	A ₁ [*]	B ₁ [*]	A ₂ [*]	B ₂ [*]	A ₃ [†]	B ₃ [†]
Concentrations (mg/Kg)	118,2781	118,2781	223,326	189,7618	127,1314	108,0534
	117,8028	96,3408	223,1873	188,4904	126,4802	178,6171
	117,8028	96,7131	222,9572	186,085	125,0406	124,1107
	113,3901	96,1145	209,7991	178,255	123,1281	120,599
	-	-	205,8786	184,4851	123,4502	114,6363
Moyenne	116,81842	101,8616	217,0296	185,4154	125,0461	129,2033
V _r	111,66	111,66	234,307	234,307	135,13	135,13
S _z	±5,58	±5,58	±8,77	±8,77	±9,24	±9,24
δ (%)	-4,61	15,05	7,37	20,86	7,46	4,38

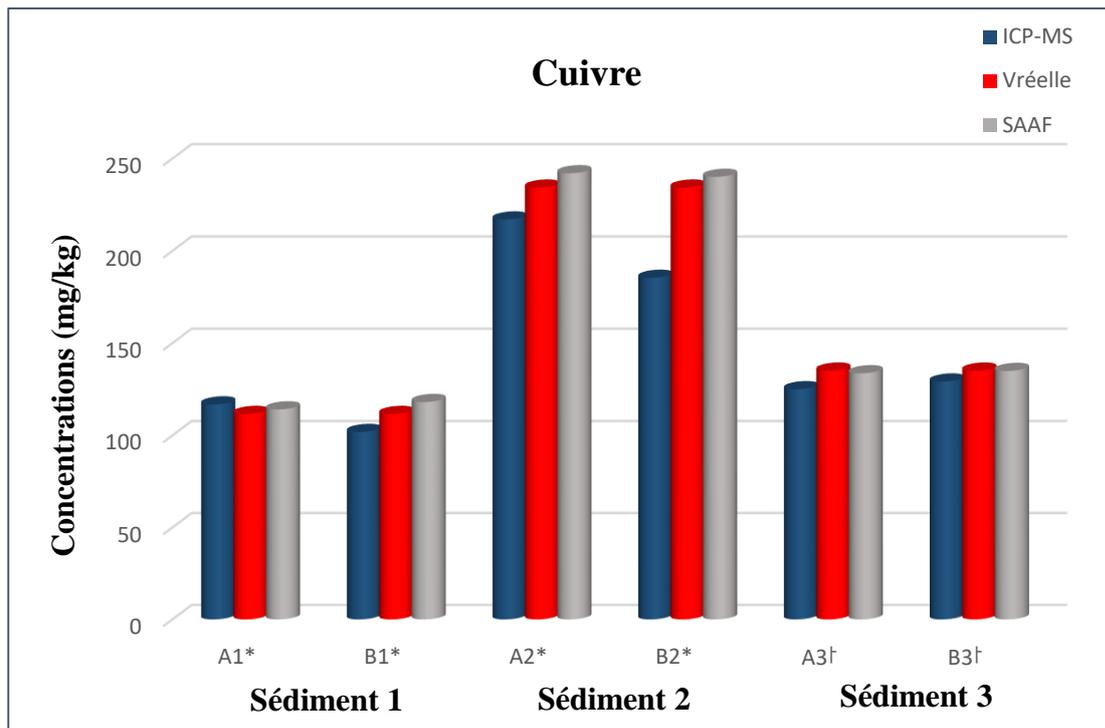


Figure 15: Teneur en cuivre dans les sédiments obtenus par SAAF et ICP-MS.

Les résultats du dosage du cuivre montrent que les concentrations de ce métal contenant dans les sédiments 1, 2, et 3 de cette étude ont été bien détectées et quantifiées par les deux méthodes.

Les concentrations obtenues par SAAF sont comprises entre 111 et 245 mg/Kg et incluses dans l'intervalle de concentration certifiée (valeur réelle). Ainsi les erreurs relatives de ces mesures sont comprises entre -9,61 et 1,06 %, ce qui indique un niveau de précision élevé [46].

Étant donné les concentrations élevées en ce métal dans tous les sédiments (limite de quantification inférieure aux concentrations du cuivre), la SAAF a permis la quantification de façon acceptable ($\delta < 10\%$) de cet élément [46].

Pour l'ICP-MS les concentrations du cuivre des échantillons des sédiments 1 et 3 sont incluses dans l'intervalle des valeurs réelles. Par contre le sédiment 2 donne des résultats proches de la valeur réelle mais pas incluses dans son intervalle, cela est peut-être dû à la minéralisation ou bien à la dilution lors de la préparation des échantillons [46].

Les concentrations sont comprises entre 102 et 217 mg/kg. La plupart des erreurs relatives se situent entre -4,61 et 15,05 %, à l'exception de l'échantillon B2*, qui présente une erreur relative de l'ordre de 20,86 %.

III.3.2. Dosage du cadmium

Les résultats du dosage du cadmium par SAAF et ICP-MS sont montrés dans les tableaux 9 et 10 respectivement et illustré sur la figure 16.

Tableau 9 : Résultats du dosage du cadmium par SAAF.

Echantillons	Sédiments 1		Sédiments 2		Sédiments 3	
	A ₁ [*]	B ₁ [*]	A ₂ [*]	B ₂ [*]	A ₃ [†]	B ₃ [†]
Concentrations (mg/Kg)	nd	nd	Nd	nd	29,82	30,32
	nd	nd	Nd	nd	30,08	30,1
	nd	nd	Nd	nd	28,98	28,9
	nd	nd	Nd	nd	28,94	30,02
	nd	nd	Nd	nd	28,18	30,066
Moyenne	0	0	0	0	29,2	29,8812
V _r	1,5152	1,5152	0,9183	0,9183	32,3616	32,3616
S _z	±0,18	±0,18	±0,17	±0,17	±3,11	±3,11
δ (%)	100	100	100	100	9,76	7,66

nd : non détecté.

Tableau 10 : Résultats du dosage du cadmium par ICP-MS.

Echantillons	Sédiments 1		Sédiments 2		Sédiments 3	
	A ₁ [*]	B ₁ [*]	A ₂ [*]	B ₂ [*]	A ₃ [†]	B ₃ [†]
Concentrations (mg/Kg)	1,6742	1,3662	0,8366	0,7844	28,0896	28,6329
	1,7239	1,3649	0,8453	0,7482	28,5690	28,5018
	1,6767	1,3662	0,8453	0,7258	28,4296	28,3286
	1,5205	1,3146	0,776	0,866	29,782	29,782
	1,4406	1,2868	0,7526	0,8722	29,611	29,7104
Moyenne	1,6071	1,3397	0,8111	0,7993	28,8962	28,9911
V _r	1,5152	1,5152	0,9183	0,9183	32,3616	32,3616
S _z	±0,18	±0,18	±0,1750	±0,1750	±3,11	±3,11
δ (%)	-6,07	11,57	11,66	12,95	10,70	10,41

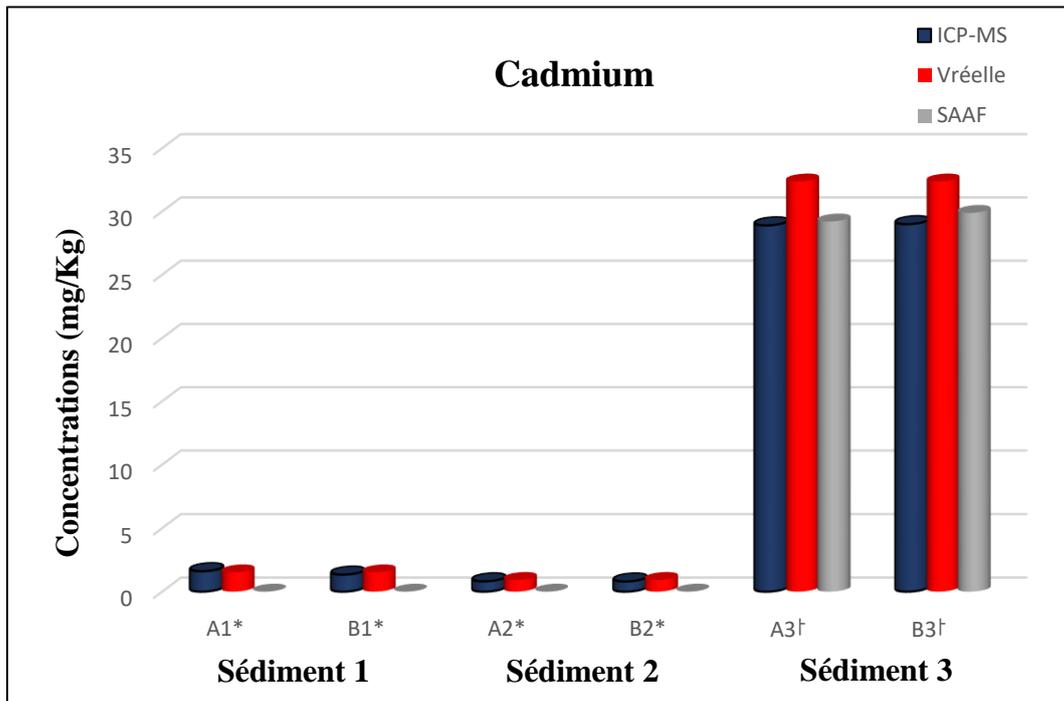


Figure 16 : Teneur en cadmium dans les sédiments obtenus par SAAF et ICP-MS.

Les résultats du dosage du cadmium montrent que la SAAF n'a pas détecté ce dernier pour tous les échantillons des sédiments portuaires 1 et 2, à cause de leurs teneurs très faibles en ce métal, qui est inférieure à la limite de détection (tableau 13). Alors que dans le sédiment 3 (marin), le cadmium est détecté et quantifié par cette méthode et ces concentrations sont inclus dans l'intervalle de la concentration certifiée (valeur réelle) avec des valeurs de δ de l'ordre de 9,76 % et 7,66 % (un bon niveau de précision) [46]. De ce fait, on peut dire que la SAAF ne peut déterminer de façon acceptable que les concentrations élevées en cadmium.

Pour l'ICP-MS, on remarque que le Cd est détecté et quantifié pour tous les échantillons des trois sédiments 1, 2 et 3. Il s'avère aussi que ces concentrations comprises entre 0,8 et 29 mg/kg sont incluses dans l'intervalle de la concentration certifiée.

Les valeurs de δ sont comprises entre -6,07 et 12,95 % (un niveau acceptable de précision) [46].

III.3.3. Dosage du Manganèse

Les résultats du dosage du Manganèse par SAAF et ICP-MS sont montrés dans les tableaux 11 et 12 respectivement et illustrés par la figure 17.

Tableau 11 : Résultats du dosage du manganèse par SAAF.

Echantillons	Sédiment 1		Sédiment 2		Sédiment 3	
	A ₁ [*]	B ₁ [*]	A ₂ [*]	B ₂ [*]	A ₃ [†]	B ₃ [†]
Concentrations mg/Kg	256,4	268	174,8	161,2	275	260,6
	258,2	263,6	169,4	165,2	273,8	258,6
	262,2	274,4	173,6	167,4	271,8	257,6
	258,4	287,8	174,4	165,6	275,8	259,4
	265,4	280,4	171,2	171,6	277,8	258,2
Moyenne	260,12	274,84	172,68	171,6	274,8	258,2
V _r	260,12	260,12	160,05	160,05	260,61	260,61
S _z	±14,46	±14,46	±11,21	±11,21	±22,97	±22,97
δ (%)	0	-5,65	-7,89	-7,21	-5,44	0,92

Tableau 12 : Résultats du dosage du manganèse par ICP-MS.

Echantillons	Sédiment 1		Sédiment 2		Sédiment 3	
	A ₁ [*]	B ₁ [*]	A ₂ [*]	B ₂ [*]	A ₃ [†]	B ₃ [†]
Concentrations mg/Kg	244,1486	260,4553	156,4865	152,4852	244,5013	239,1200
	251,3712	259,9332	155,6811	151,3997	241,6284	271,4300
	250,5566	256,7453	155,1304	151,3749	240,3027	235,8554
	251,3712	240,6555	146,0543	142,1125	236,2661	231,2056
	244,1486	260,4553	142,0153	151,3997	244,5013	271,4300
moyenne	248,3192	255,6488	151,0735	147,3222	241,4399	249,8082
V _r	260,12	260,12	160,05	160,05	260,61	260,61
S _z	±14,46	±14,46	±11,21	±11,21	±22,97	±22,97
δ (%)	4,53	1,71	5,6	7,95	7,35	4,14

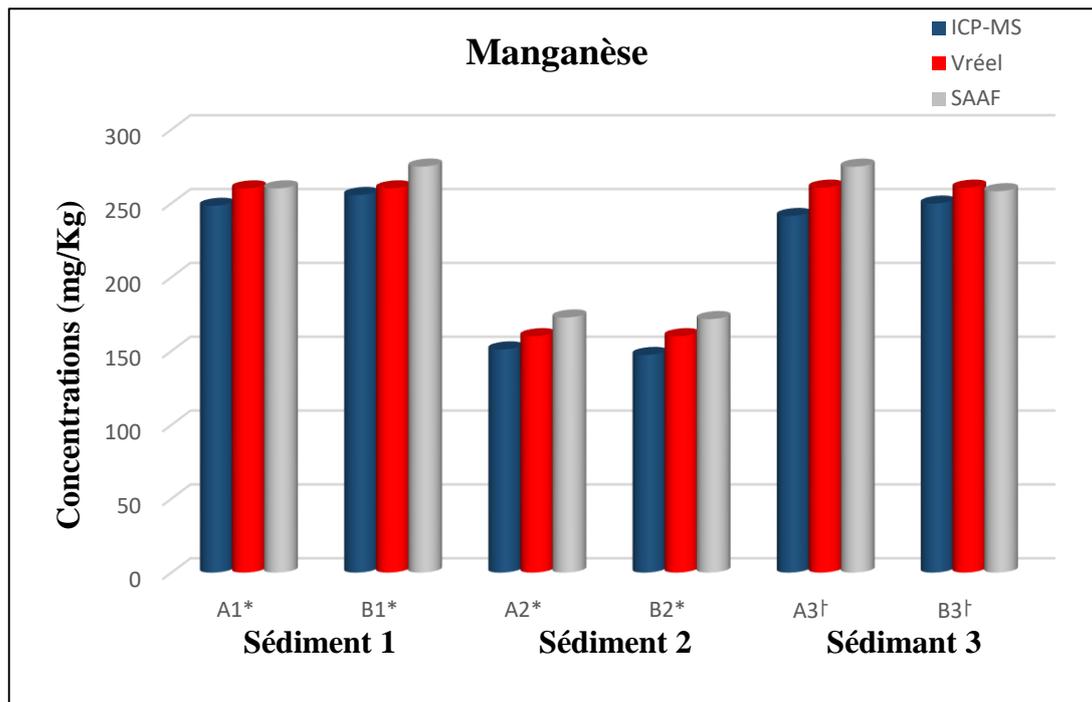


Figure 17 : Teneur en Manganèse dans les sédiments obtenus par SAAF et ICP-MS.

Les résultats du dosage du Manganèse montrent que les concentrations du Manganèse détectées par la méthode SAAF pour les échantillons des trois sédiments portuaires et marins sont incluses dans l'intervalle de la concentration certifiée (valeur réelle) et qu'il n'y a pas une grande différence entre la moyenne obtenue et la concentration certifiée (Cas de l'échantillon A₁^{*}, où la moyenne calculée est la même que la valeur réelle (260,12 mg/Kg)). Les autres échantillons ont des concentrations comprises entre 172 et 275 mg/Kg.

Les concentrations élevées en Manganèse ont permis à la SAAF de bien quantifier ce métal avec des erreurs relatives variant entre -7,89 et 0,92 %.

Pour l'ICP-MS, on remarque que les échantillons A et B des trois sédiments ont donné des concentrations incluant dans l'intervalle de la valeur réelle et très proches de cette dernière. L'échantillon B₁^{*} a donné une concentration 255,6488 mg / Kg très proche de la valeur réelle (260,12 mg/Kg). Les autres échantillons ont des concentrations comprises entre 147 et 250 mg/Kg, avec des valeurs de δ qui varient entre 1,71% et 7,95 %.

A partir de ces résultats, on peut dire que les teneurs en Manganèse sont bien déterminées par les deux méthodes d'analyse spectrométrique.

Conclusion

A partir des résultats obtenus on peut conclure que :

L'utilisation de deux échantillons (A et B) pour chaque sédiment a pour but de confirmer les résultats des concentrations. La différence remarquée entre les concentrations de ces deux échantillons est probablement imputée à la minéralisation utilisée pour la mise en solution des sédiments, ou à la dilution (Cas de l'ICP-MS).

A partir des résultats obtenus, on peut établir un bilan de contamination des sédiments comme suit : $Mn > Cu > Cd$ le même résultat a été observé dans les sédiments du lac Badovci (Kosovo) [47].

Le sédiment marin est plus pollué par les métaux lourds par rapport aux sédiments portuaires. (Ceci est simplement une interprétation des résultats trouvés, car les différents sédiments utilisés dans notre étude sont prélevés par la société AGLAE, dont on ne connaît pas leurs origines).

Les fortes teneurs en Mn sont généralement des résultats probables de l'importante activité au niveau des ports et à l'exposition directe aux effluents d'origines telluriques [48]. Dans les sédiments aquatiques, la grande partie du Manganèse est liée aux carbonates [17]. (Cas du sédiment 3)

Le Cu et le Cd présents en teneurs élevées implique qu'ils proviennent le plus souvent d'apports anthropiques. Ainsi, les peintures antifouling des bateaux constituent une source majeure des métaux lourds dans les ports [45]. (Cas du sédiment 2 pour le Cu et le sédiment 3 pour le Cd).

Une différence marquée entre les teneurs en métaux lourds des deux sédiments portuaires. Ceci indique que les échantillons portuaires ont été probablement prélevés de deux ports différents.

Chapitre IV

Comparaison entre les deux méthodes d'analyses

Les teneurs en métaux lourds Cu, Cd et Mn présents dans les sédiments 1, 2, et 3 ont été déterminés par SAAF et ICP-MS après la mise en solution à l'aide de la minéralisation.

- D'après les résultats obtenus on peut dire que les concentrations déterminées par la SAAF et l'ICP-MS sont comparables.
- La spectrométrie d'absorption atomique à flamme est une méthode quantitative simple et sélective. De ça part, la spectrométrie de masse à plasma à couplage inductif est une méthode quantitative, qualitative, sélective mais difficile à employer.
- Les valeurs de δ (la différence relative entre la valeur obtenue et la valeur de référence), obtenues pour la SAAF varient de - 9,61 % à 100 %, ce qui reflète un niveau très élevé d'incertitude dans la concentration mesurée [46]. Ce manque d'exactitude est expliqué par les teneurs très faibles en Cd. Les valeurs de δ obtenues pour l'ICP-MS étaient de l'ordre de - 6,07 % à 20,86 %. Ce qui reflète un bon niveau de précision.
- Parmi les trois métaux lourds dosés par la SAAF, seuls le Mn et le Cu possèdent des niveaux acceptables de précision ($\delta < 10$) [46]. Ceci est justifié par leurs concentrations largement supérieures à leurs limites de détection par la SAAF (tableau 13). Pour l'ICP-MS, La plupart des valeurs de δ se situent entre 4 et 12 %, à l'exception du Cu (- 4,61% et 20,86 %). Toutefois, comme décrit précédemment, la différence entre les concentrations en Cu (obtenue et certifiée), peut être imputée à la minéralisation ou bien à la dilution lors de la préparation des échantillons.
- La SAAF a pu détecter et quantifier les deux éléments (Cu et Mn), contrairement au Cd. Les concentrations en Cd pour les sédiments 1 et 2 sont en dehors de la limite de détection de la SAAF. L'utilisation de la flamme pour ce même métal ne sera valable que pour de très fortes teneurs (cas du sédiment 3) car le Cd est difficilement dosable par la SAAF. Il est important de noter qu'il a été également impossible de quantifier de façon acceptable les concentrations inférieures à 14,5 mg/Kg et 19,3 mg/kg pour le cuivre et le manganèse respectivement (limites de quantification égales à 0,0725 ppm pour le Cu et 0,0965 ppm pour le Mn) dans nos conditions expérimentales, ce qui suggère que la SAAF possède une capacité analytique limitée pour déterminer avec précision et exactitude les faibles quantités des métaux lourds. En raison de ses limites de détection très faibles (ultra-trace) (tableau 13), l'ICP-MS a permis la détection et la quantification de tous les éléments d'intérêts pour cette étude. Cela montre la différence marquée entre la SAAF et l'ICP-MS dans notre étude.

Chapitre IV Comparaison entre les deux méthodes d'analyses

- La comparaison entre les limites de détection (tableau 13) des deux méthodes d'analyse en phase liquide, permet d'évaluer leurs performances analytiques. L'ICP-MS semble la technique la plus sensible.

Tableau 13 : limites de détection et de quantification des métaux dans la SAAF et l' ICP-MS.

Limites	LD		LQ	
Eléments Méthodes	SAAF (ppm)	ICP-MS (ppb)	SAAF(ppm)	ICP-MS (ppb)
Cu	0.0725	0.3003	0.2731	1
Cd	0.1358	0.3003	0.5026	1
Mn	0.0965	0.3003	0.3967	1

- L'ICP-MS se caractérise par sa capacité multi-élémentaire, contrairement à la SAAF qui est mono-élémentaire. Elle permet en effet de déterminer rapidement de manière séquentielle ou éventuellement simultanée jusqu'à 75 éléments du tableau périodique (35 éléments pour le cas de la SAAF), nécessitant un volume d'échantillon réduit (volume large pour le cas de la SAAF). Seuls quelques éléments demeurent inaccessibles en raison principalement d'un potentiel d'ionisation trop élevé et donc d'une concentration en ions insuffisante dans le plasma, ou d'une contamination environnementale ou matricielle trop importante. Le niveau d'interférences physico-chimiques (effet de matrice) est très faible comparé à la SAAF, contrairement aux interférences spectrales qui sont plus ou moins élevées [49].

Le tableau 14, récapitule les critères de performances de la SAAF et de l'ICP-MS.

Tableau 14 : Le tableau récapitulatif des performances analytiques théoriques de chaque technique spectrométrique [50].

Critères de performances	SAAF	ICP-MS
Limites de détection	Très bonne	Excellente
Temps d'acquisition	10-15 secs/ élément	Tous les éléments en <1 minute
Précision	1-2 %	0.5-2 %
Interférences : Spectrale Chimique Physique	Très Peu Beaucoup Moyen	Peu Peu Moyen
Solides dissous dans la Solution	0.5-5%	0.1-0.4%
Nombres d'éléments Analysés	>35	>80
Volume d'échantillon Requis	Large	Très peu à moyen
Facilité d'emploi	Très facile	Difficile
Analyses semi-quantitatives	Non	Oui
Analyses isotopiques	Non	Oui
Développement de Méthodes	Facile	Difficile
Capacité d'opération Indépendante	Non	Oui
Coût de l'instrument	Bas	Très élevé
Coût de fonctionnement	Bas	Elevé

Conclusion générale

Conclusion générale

Dans le cadre de cette étude nous avons préparé six échantillons à partir de trois sédiments différents, deux sédiments portuaires et un sédiment marin provenant de la société AGLAE. Le prétraitement de ces échantillons a été effectué par la détermination de la teneur pondérale en matière sèche et en eau suivi d'une calcination à 450°C dans le but de l'élimination de la matière organique et enfin une mise en solution des échantillons par attaque acide.

Les échantillons issus de ces traitements ont été analysés par spectrométrie d'absorption atomique à flamme (SAAF) et spectrométrie de masse à plasma à couplage inductif (ICP-MS) pour la détermination des teneurs en métaux lourds (Cu, Cd, Mn) dans nos sédiments.

La détermination de la matière organique par perte au feu (PAF) a révélé que les valeurs sont comprises entre 10 et 15 % pour tous les échantillons. Les échantillons (A₁* et B₁*) sont les moins chargés en matière organique (environ 10 %). Ceci indique que nos sédiments sont moyennement contaminés.

L'analyse par les deux méthodes nous a permis d'établir un bilan de contamination des sédiments comme suit : Mn > Cu > Cd.

Tous les éléments (Cu, Mn et Cd) ont été détectés et quantifiés par les deux méthodes d'analyse dans tous les sédiments, à l'exception des sédiments portuaires (1 et 2) où le Cd n'a pas été détecté du fait de leurs faibles teneurs en cet élément.

La spectrométrie de masse à couplage inductif (ICP-MS) a été choisie comme une méthode d'analyse qualitative et quantitative, multi-élémentaire des éléments ultra-traces, rapide, nécessitant un volume d'échantillon réduit et surtout possède une excellente sensibilité et spécificité.

La spectrométrie d'absorption atomique à flamme (SAAF) est une méthode sensible, mono-élémentaire des éléments traces, qui permet une quantification avec une précision analytique élevé. Elle a l'avantage de l'absence des interférences spectrales contrairement à l'ICP-MS.

Les valeurs de δ , obtenues pour la SAAF varient de - 9,61 % à 100 %, ce qui reflète un niveau très élevé d'incertitude dans la concentration mesurée. Les valeurs de δ obtenues pour l'ICP-MS étaient de l'ordre de - 6,07 % à 20,86 %. Ce qui reflète un bon niveau de précision.

La méthode SAAF a tendance à sous-estimer les concentrations par rapport à la méthode ICP-MS. Cette sous-estimation est attribuée du moins à une digestion moins agressive des sédiments.

Conclusion générale

Outre la disponibilité matérielle, le type d'appareil à utiliser est déterminé par la nature et la concentration de l'élément métallique recherché car les métaux n'ont pas tous la même sensibilité vis à vis du mode d'atomisation employé. A titre d'exemple, le cadmium donnera un signal plus « fort » pour une concentration plus basse en SAAF qu'avec la méthode ICP-MS.

Aucune technique n'est définitivement meilleure ou moins bonne qu'une autre, car chacune a sa place en fonction de ses besoins et exigences.

De très nombreux critères devront être pris en compte, notamment pour décider du choix de la technique. Il n'existe pas une méthode standard qui permet de résoudre tous les problèmes, il faut simplement trouver celle qui répond le mieux à nos besoins.

Références bibliographique

- [1] J. Jiménez, Thèse Doctorat, **2016**, Université Bretagne Sud, France.
- [2] A. Paneer Selvam, S. Laxmi Priya, B. Kakolee, G. Hariharan, R. Purvaja, and R. Ramesh, *Environ Monit Assess*, **2012**, 5899–5915. <https://doi.org/10.1007/s10661-011-2389-8> .
- [3] CS. Ratheesh, MM. Joseph, TR. Gireesh, KR. Renjith, and M. Manju, N. *Int J Environ Res*, **2010**, 691–700. <https://doi.org/10.22059/IJER.2010.255>.
- [4] PS. Harikumar, P. Nasiru, P. Mujeeburahmann, *Int J Environ Sci Te*, **2009**, 6(2) ,225–232
- [5] E. Carral, R. Villares, X. Puente, A. Carballeira, *Mar Pollut Bull*, **1995**, 604–608. [https://doi.org/10.1016/0025-326X\(95\)00017-H](https://doi.org/10.1016/0025-326X(95)00017-H).
- [6] A. Rahman, J.S. Afroze, Kh. Bashir, Md. Farhad Ali, Md. Razib Hosen, *American Journal of Analytical Chemistry*, **2016**, 7, 880-889.
- [7] P. Trivedi, L. Axe, *Environmental Science & Technology*, **2000**, 34, 2215–2223.
- [8] D.M. Dong, X.Y. Hua, Y. Li, J. Zhang, and D. Yan., *Environmental Science & Technology*, **2003**, 37, 4106–4112.
- [9] H.I. Smatti, F.Z. Afri-Mehennaoui, D. Keddari, S. Mehennaoui, and J. Appl, *Biosci*,**2019**.
- [10] K. Perumal, J. Antony, S. Muthuramalingam, *Environ Sci Eur*, **2021**,33 :63.
- [11] A. Babatunde, R.A. Deborah, M. Gan, *Heliyon*, **2020**, 6, e04725.
- [12] D. Baize, INRA éditions, **1997**, Paris, 410 p.
- [13] Axe " Génie des Procédés", centre SPIN, Ecole des Mines de Saint-Etienne.
- [14] H. Papaefthymiou, G. Papatheodorou, D. Christodoulou, M. Geraga, and A. Moustakli, J. Kapos, *Microchemical Journal*, **2010**, 96, 269–276.
- [15] M. Dia, Thèse Doctorat, **2013**, Université d'Artois, France.
- [16] Dj. Benyerou, Thèse Doctorat, **2017**, Université des Sciences et de la Technologie Mohammed Boudiaf USTO-MB, Oran.
- [17] K.N. Keumean, S.B. Bamba, G. Soro, N. Soro, B.S. Metongo, J. Biemi, *Journal of applied Biosciences*, **2013**, 61, 4530-4539.
- [18] Power EA and Chapman PM. G. A. Burton, Jr. pp 1-18. Boca Raton, FL : Lewis Press. 1992.
- [19] J. Vermeulen, T. Grotenhuis, J. Joziase, W. Rulkens, *Journal of Soil and Sediments*, **2003** ,3 ,49- 59.

- [20] M. Samara, Z. Lafhaj, C. Chapiseau, *Journal of Hazardous Materials*, **2009**, 163,701-710.
- [21] E. Silitonga, Thèse Doctorat, **2010**, Université de Caen, France.
- [22] A. Mechaymech, Thèse Doctorat, **2002**, Université d'Artois, France.
- [23] M. Gérard, Office parlementaire d'évaluation des choix scientifiques et technologiques, **2001**.
- [24] J.B. Sirven, Thèse Doctorat, **2006**, Université Bordeaux 1, France.
- [25] M.D. Benedetto, Axe " Génie des Procédés", **1997**, Ecole Nationale des Mines de Saint-Étienne.
- [26] C. Fernandez-Cornudet, Thèse Doctorat, **2006**, Institut National d'Agronomie Paris-Grignon, France.
- [27] R. Gilbin, Thèse Doctorat, **2001**, Université Montpellier, France.
- [28] M. Erdoğan, Thèse Doctorat, **2009**, İzmir, Turquie.
- [29] E.B. Barron, *Journal of Psychiatry & Law/Spring-Summer*, **1991**.
- [30] M.M. Salvarredy Aranguren, Thèse Doctorat, **2008**, Université de Toulouse, France.
- [31] A. Tessier, D. Fortin, N. Belzile, R.R. Devitre, and G.G. Leppard, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **1996**, 60, 387-404.
- [32] G.S. Plumlee, T.L. Ziegler, *Environmental Geochemistry*, **2003**, 9, 264-310.
- [33] C. Genin, *Actualité chimique*, **2004**.
- [34] G.B. Marshall, Thèse Doctorat, **1968**, Université de London, Angleterre.
- [35] V.T. Razafintsalama, Thèse Doctorat, **2009**, Université d'Antananarivo, Madagascar.
- [36] M. PINTA, *Spectrométrie d'Absorption Atomique TOME 1*, **1979**, Paris.
- [37] R. Nedjar, Mémoire de Master, **2016**, Université des Frères Mentouri, Algérie.
- [38] K. Bendada, M.W. Boulakradeche, Mémoire de Master, **2011**, Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene USHB, Algérie.
- [39] J. Vandegans, M. Hoenig, *Techniques de l'Ingénieur*, **1997**.
- [40] R. Thomas, *Practical guide to ICP-MS : a tutorial for beginners 3rd Edition*, **2013**, CRC press.
- [41] A. Quemet, thèse doctorat, **2012**, Université Every Val d'Essonne.
- [42] S.M. Nelms, *Inductively coupled plasma mass spectrometry handbook*, **2005**, CRC press.

- [43] M. Dahdouh, projet professionnel de fin d'induction, MoDa/Géo, **2015**, mise en évidence des performances de l'équipement ICP-MS sur des échantillons de lixiviation.
- [44] I. Belhadjali, Thèse Doctorat, **2013**, Université Lille, France.
- [45] F. Coulon, Thèse Doctorat, **2014**, Université de Montpellier II, France.
- [46] L.W. Léveillé, Mémoire, **2016**, Université Laval, Canada.
- [47] A. Malsiu, I. Shehe, T. rajc, Stafilov, and F.F. Hindawi, journal of Environmental and Public Heath, **2020**,14 p.
- [48] F. Atroune, Conférence Méditerranéenne Côtière et Maritime, **2015**, Université de Houari Boumédiene USTHB, Algérie.
- [49] H. Paucot, Martine Potin-Gautier, Techniques de l'Ingénieur, **2010**.
- [50] Thermo Elemental, Rapport technique, CRD, Boumerdes AAS, GFAAS, ICP or ICP-MS.

Annexes

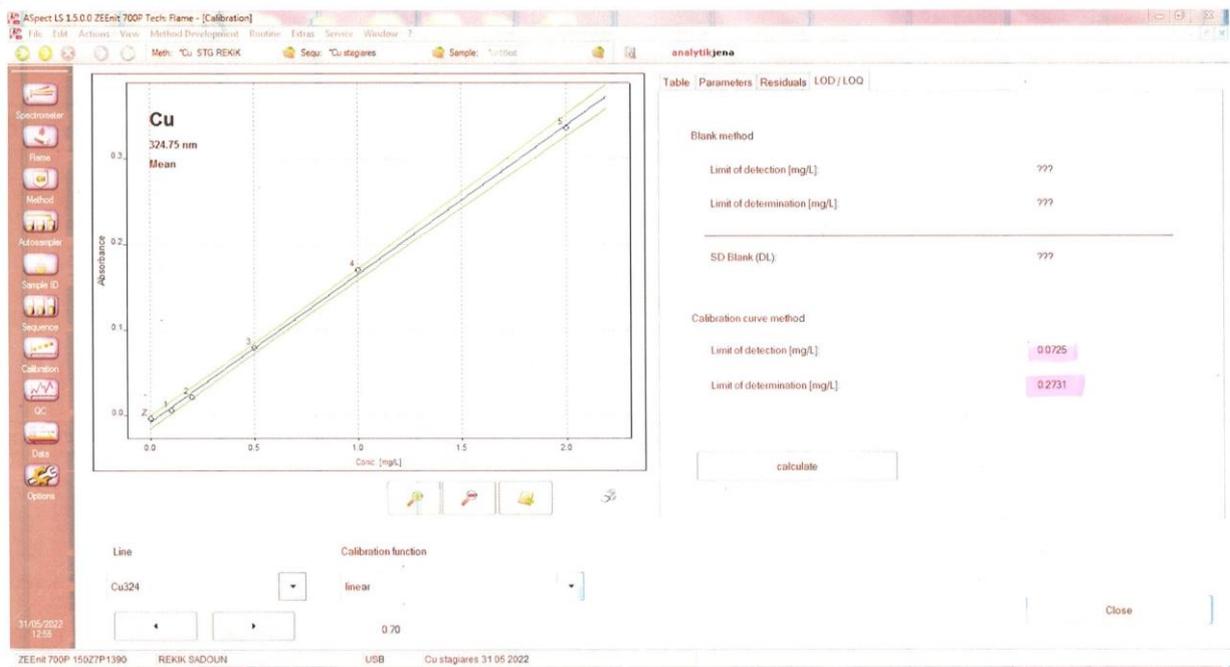
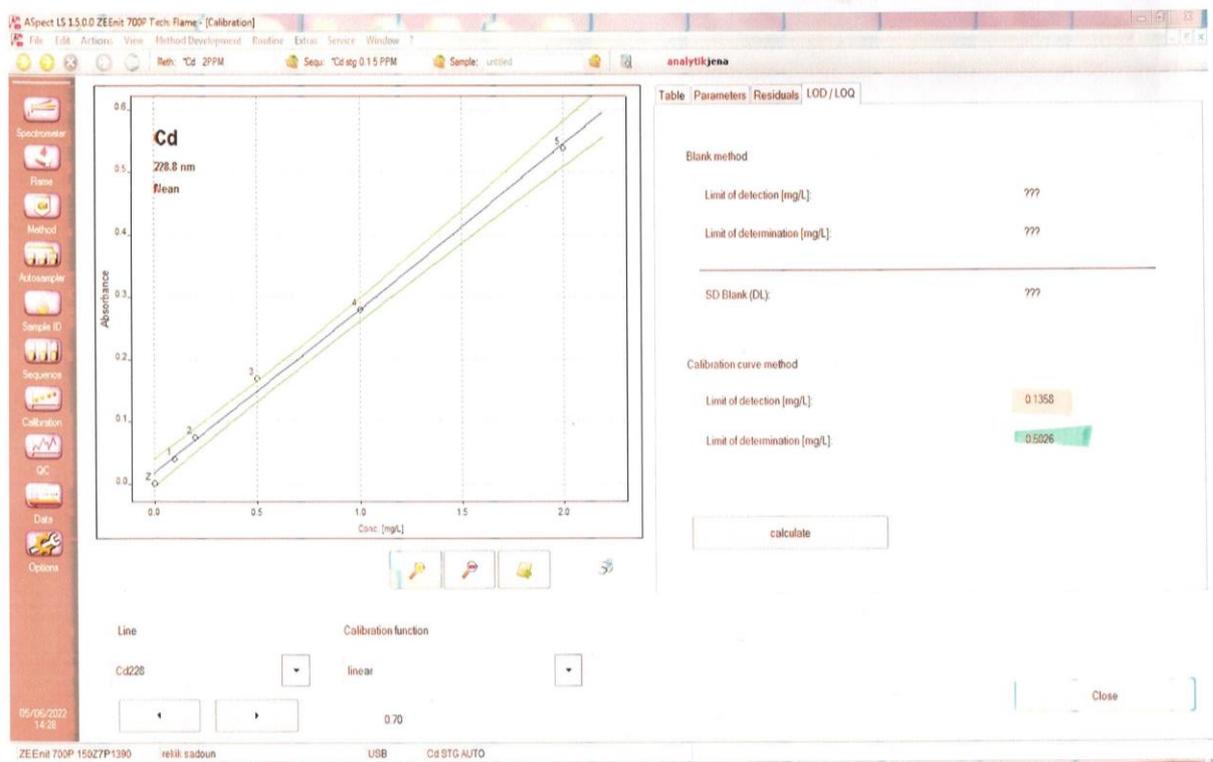


Figure 1 : Courbe d'étalonnage du Cu par SAAF.

Figure 2 : Courbe d'étalonnage du Cd par SAAF.



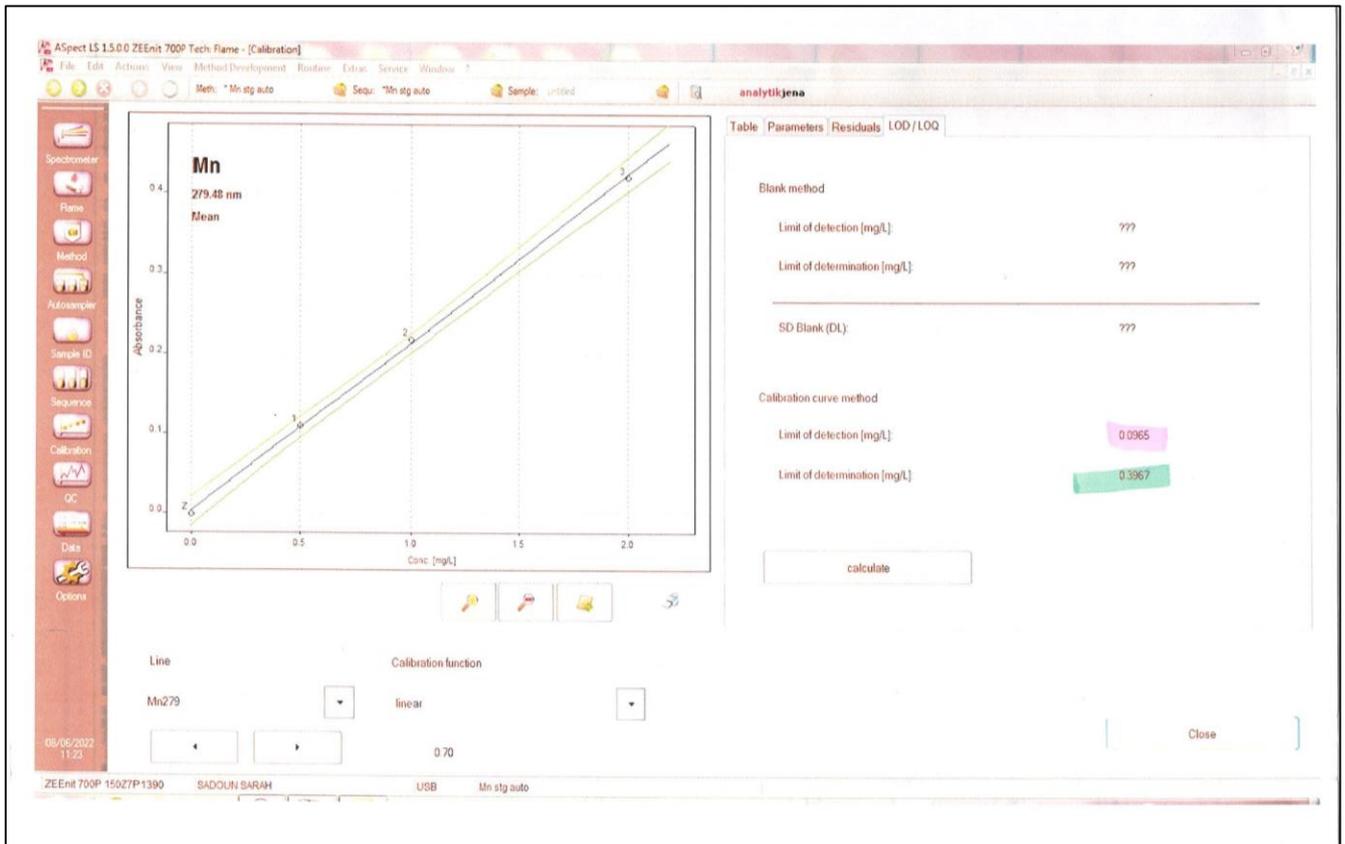


Figure 3 : Courbe d'étalonnage du Mn par SAAF.

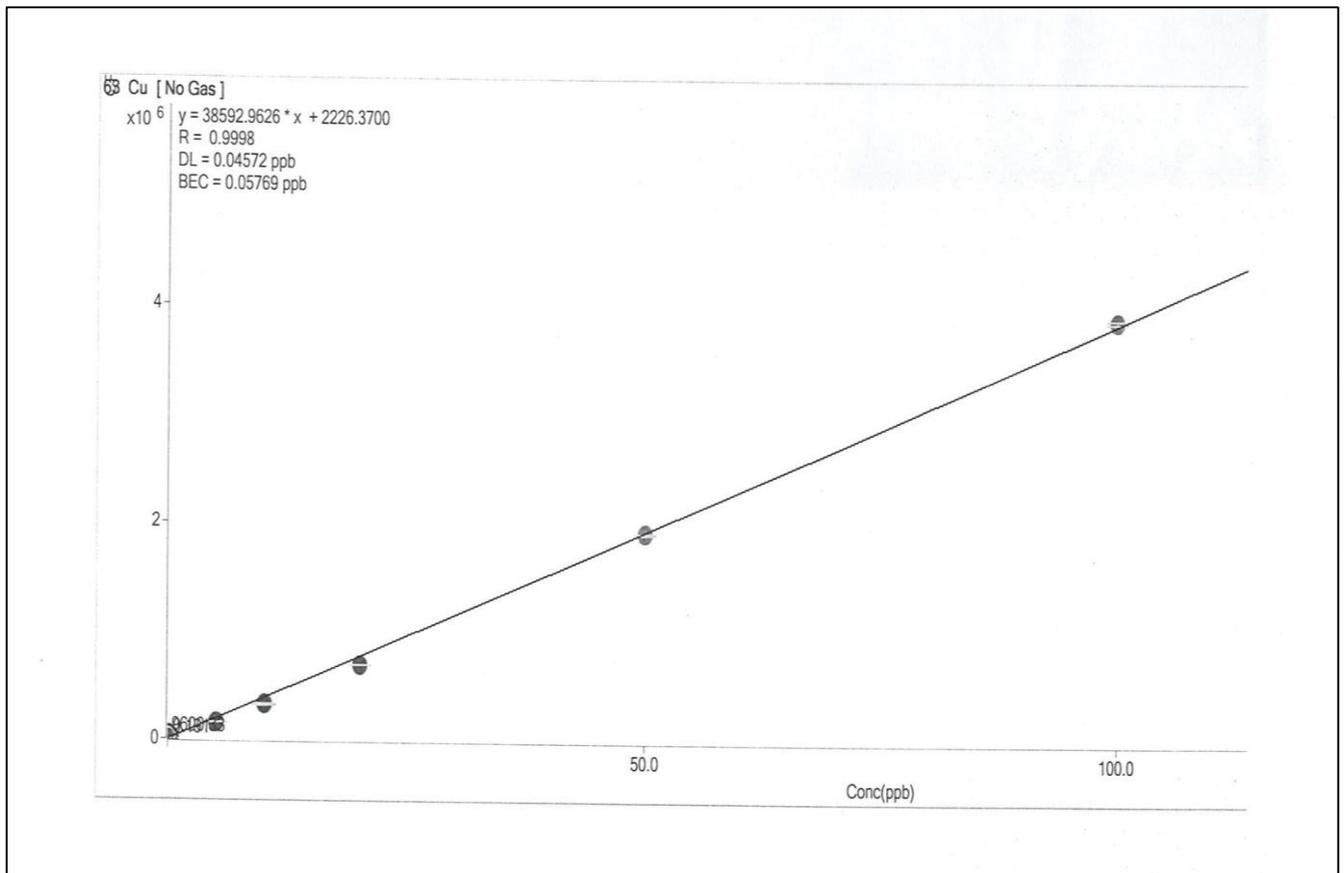


Figure 4 : Courbe d'étalonnage du Cu par ICP-MS.

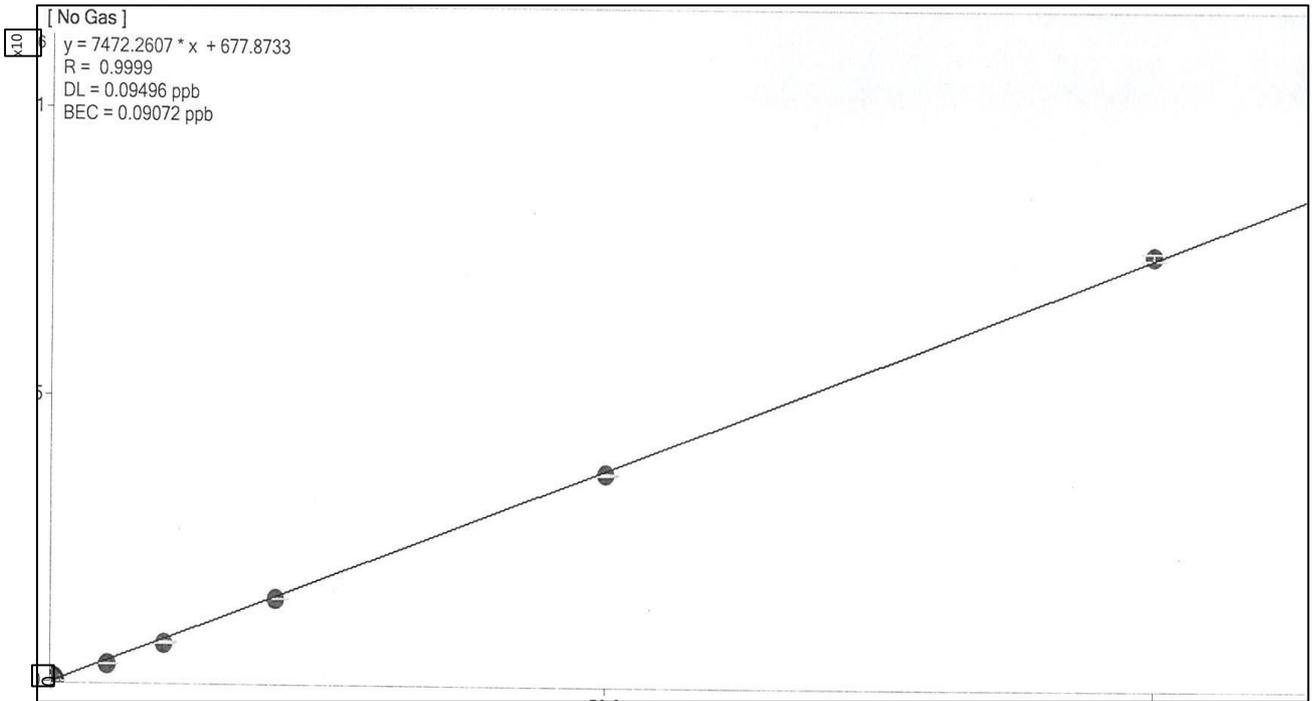


Figure 5 : Courbe d'étalonnage du Cd par ICP-MS.

107

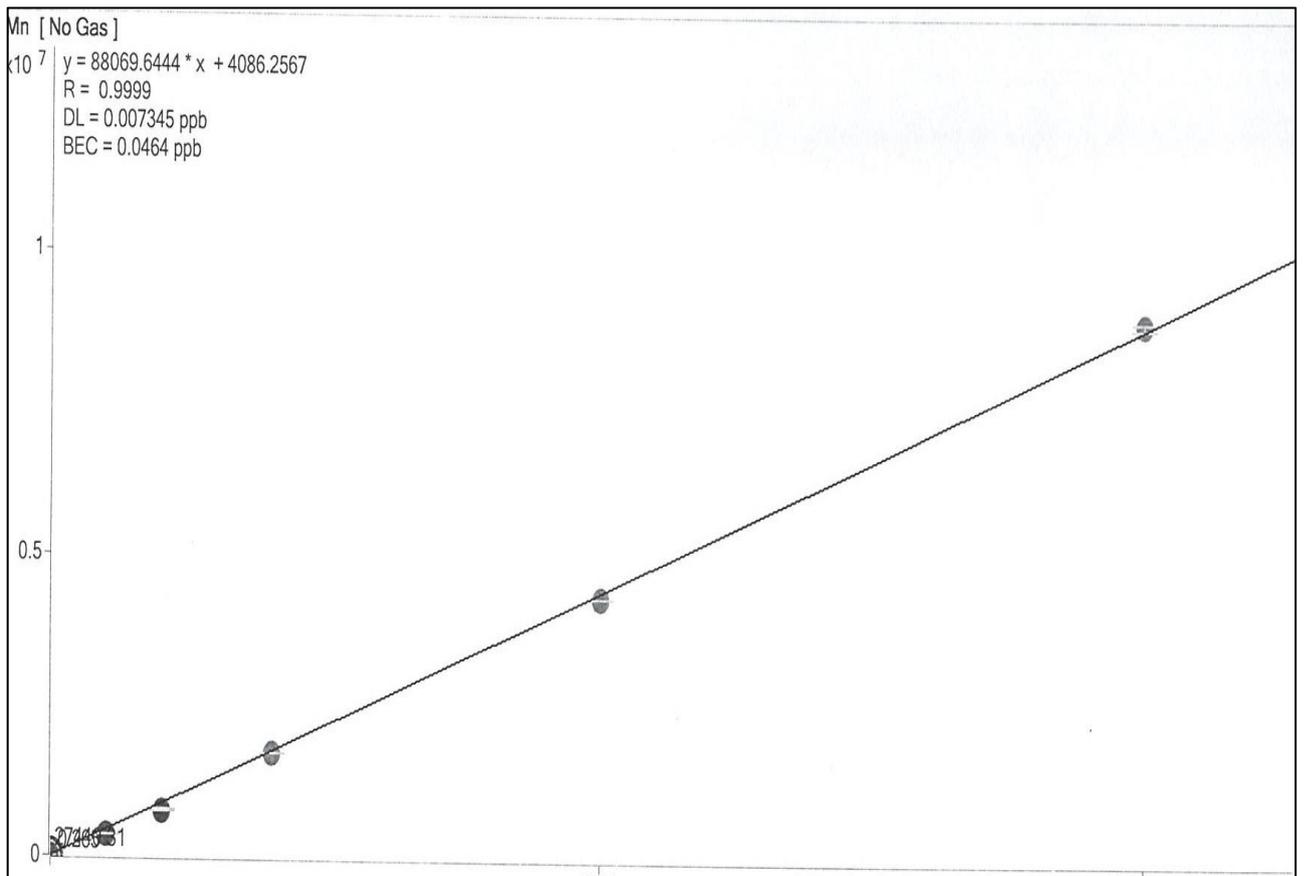


Figure 6 : Courbe d'étalonnage du Mn par ICP-MS.

Résumé

Ce mémoire présente les travaux effectués pour la mesure rapide des éléments trace métalliques (ETMs) : Cu, Cd et Mn, dans des sédiments aquatiques (marin et portuaires). Le dosage de ces métaux est précédé d'une étape importante pour la mise en solution des sédiments, c'est la digestion par attaque acide sur plaque chauffante à l'aide d'un mélange de trois acides (HF, HClO₄, HCl). Plus l'attaque acide est puissante, plus les résultats du dosage seront exacts. L'analyse par spectrométrie d'absorption atomique à flamme (SAAF) et la spectrométrie de masse à plasma à couplage inductif (ICP-MS) ont été explorées à titre de techniques d'analyse possibles pour le dosage des ETMs dans divers échantillons de sédiments. La comparaison a montré que la plupart des résultats obtenus par ICP-MS et SAAF sont en accord avec les résultats de références certifiés, à l'exception du cadmium qui n'a pas été détecté par la SAAF dans les sédiments ayant des teneurs très faibles en ce métal. On outre, la SAAF a montré une bonne précision vis-à-vis les métaux lourds présents en grandes quantités, mais ces limites de détections plus ou moins élevées par rapport à l'ICP-MS et les interférences physico-chimiques présentes dans la méthode de flamme limitent les capacités analytiques de la SAAF. Par contre l'ICP-MS a permis la détection de tous les éléments étudiés à cause de ces limites de détection très basses, mais ces interférences spectrales et la difficulté d'emploi sont plus élevées par rapport à la SAAF. En termes de sensibilité, la comparaison entre les limites de détection des deux techniques, l'ICP-MS semble la technique la plus sensible.

Mots clés : Sédiments, métaux lourds, contamination, ICP-MS, SAAF.

ملخص

تقدم هذه الأطروحة العمل الذي تم تنفيذه للقياس السريع للعناصر النزرة المعدنية: النحاس ، الكاديوم والمنغنيز ، في الرواسب المائية (البحرية والموانئ). يسبق تحديد هذه المعادن خطوة مهمة في إذابة الرواسب، وتتمثل في هضمها عن طريق الهجوم الحمضي على صفيحة ساخنة باستخدام خليط من ثلاثة أحماض الهضم عن طريق هجوم الحمض على صفيحة ساخنة باستخدام خليط من ثلاثة أحماض. كلما كان الهجوم الحمضي أقوى ، زادت دقة نتائج الفحص. تم استكشاف مطياف الامتصاص الذري باللهب (SAAF) وتحليل مطياف كتلة البلازما المقترن بالحث التي تم الحصول عليها بواسطة ICP-MS و SAAF متوافقة مع النتائج المرجعية المعتمدة، باستثناء الكاديوم الذي لم يتم اكتشافه بواسطة SAAF في الرواسب ذات المستويات المنخفضة جداً في هذا المعدن. بالإضافة إلى ذلك ، أظهر SAAF دقة جيدة فيما يتعلق بالمعادن الثقيلة الموجودة بكميات كبيرة ، ولكن حدود الكشف هذه أكثر أو أقل مقارنة بـ ICP-MS والتداخلات الفيزيائية والكيميائية الموجودة في طريقة اللهب تحد من القدرات التحليلية لـ SAAF. من ناحية أخرى، سمح ICP-MS باكتشاف جميع العناصر المدروسة بسبب حدود الكشف المنخفضة للغاية، ولكن هذه التداخلات الطيفية وصعوبة الاستخدام أعلى مقارنةً بـ SAAF. من حيث الحساسية، فإن المقارنة بين حدود الكشف للطريقتين، يبدو أن ICP-MS هي التقنية الأكثر حساسية.

الكلمات المفتاحية: رواسب ، معادن ثقيلة ، تلوث ، ICP-MS ، SAAF.

Abstract

This thesis presents the work carried out for the rapid measurement of metallic trace elements (ETMs): Cu, Cd and Mn, in aquatic sediments (marine and port). The determination of these metals is preceded by an important step for the dissolution of the sediments, it is digestion by acid attack on a hot plate using a mixture of three acids (HF, HClO₄, HCl). The stronger the acid attack, the more accurate the assay results will be. Flame atomic absorption spectrometry (SAAF) and inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) analysis have been explored as possible analytical techniques for the determination of ETMs in various sediment samples. The comparison showed that most of the results obtained by ICP-MS and SAAF are in agreement with the certified reference results, with the exception of cadmium which was not detected by SAAF in sediments with very low levels in this metal. In addition, SAAF has shown good precision vis-à-vis heavy metals present in large quantities, but these more or less high detection limits, compared to ICP-MS and the physico-chemical interferences present in the method of flame limit the analytical capabilities of the SAAF. On the other hand, the ICP-MS allowed the detection of all the elements studied because of these very low detection limits, but these spectral interferences and the difficulty of use are higher compared to the SAAF. In terms of sensitivity, the comparison between the detection limits of the two techniques, ICP-MS seems the most sensitive technique. **Keywords :** Sediments, heavy metals, contamination, ICP-MS, SAAF.