



PROJET DE FIN D'ETUDES

Licence Sciences et Techniques (LST)

Techniques d'analyse et contrôle de qualité (T.A .C.Q)

***Validation du dosage des nitrates par spectrophotométrie UV
visible***

Présenté par : ISMAILI MAROUANE

Encadré par :

- ***Pr. BOUAYAD ABDESSALAM (FST)***
- ***Mme. BEN-CHEIKH BAHIA (ONEP fez)***

Soutenu, Le 06/07/2022 devant le jury composé de :

- Pr. BOUAYAD ABDESSALAM
- Pr. BOUAYAD ABDELOUAHED
- Pr. KANDRI RODI YOUSSEF

Stage effectué à l'ONEP Fès.

Année Universitaire 2021 / 2022

FACULTE DES SCIENCES ET TECHNIQUES FES

B.P. 2202 – Route d'Imouzzar – FES

Ligne Directe : 212 (0)535 61 16 86 – Standard : 212 (0)535 60 82 14

Site web: <http://www.fst-usmba.ac.ma>

Remerciements

Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance à Madame BENCHIKH Bahia. Je la remercie de m'avoir encadré, orienté, aidé et conseillé.

Monsieur BOUAYAD Abdesalam, pour avoir relu et corrigé mon mémoire. Ses conseils ont été très précieux.

Je remercie les membres du jury Pr. BOUAYAD Abdelouahed et Pr. KANDRI RODI Youssef d'avoir accepté de juger et d'apprécier ce travail.

J'adresse mes sincères remerciements à tous les professeurs, intervenants et toutes les personnes qui par leurs paroles, leurs écrits, leurs conseils et leurs critiques ont guidé mes réflexions et ont accepté de me rencontrer et de répondre à mes questions durant mes recherches.

Je remercie mes très chers parents, qui ont toujours été là pour moi.

Enfin, je remercie mes amis pour leur soutien inconditionnel et leurs encouragements. À tous ces intervenants, je présente mes remerciements, mon respect et ma gratitude.

Liste des figures

<i>Figure 2 : Répartiteur</i>	<i>6</i>
<i>Figure 3 : Décanteur de la station de traitement</i>	<i>7</i>
<i>Figure 4 : Les filtres à sable dans la station de traitement</i>	<i>7</i>
<i>Figure 5 : Extrait de La norme marocaine (03.7.001) de qualité de l'eau de consommation humaine</i>	<i>9</i>
<i>Figure 6 : Structure de l'ion nitrate</i>	<i>15</i>
<i>Figure 7: Normes mondiales des nitrates</i>	<i>17</i>
<i>Figure 8: valeurs d'absorbance des étalons</i>	<i>20</i>
<i>Figure 9 : Les fioles des étalons et la solution tampon</i>	<i>20</i>
<i>Figure 10 : Courbe d'étalonnage.....</i>	<i>21</i>
<i>Figure 11 : Tableau des calculs de la LDM , LQM, et le ratio</i>	<i>22</i>
<i>Figure 12 : Tableau des calculs de la réplicabilité.....</i>	<i>23</i>
<i>Figure 13 : Tableau des calculs de la répétabilité.....</i>	<i>24</i>
<i>Figure 14 : Tableau des calculs de la justesse</i>	<i>25</i>
<i>Figure 15 : Tableau des calculs de la sensibilité.....</i>	<i>25</i>
<i>Figure 16 : Tableau montrant la conformité des valeurs calculées</i>	<i>26</i>

SOMMAIRE

Introduction	1
Chapitre I : Présentation de l'office national de l'eau potable	2
I. PRESENTATION DE L'ONEE :	2
1-1 : -Historique :	2
1-2 : -Mission de L'ONEE :	2
1-3 : -Laboratoire régional de Fès :	2
Chapitre 2 : Revue bibliographique	4
I. – LE PRETRAITEMENT :	4
1-1 : -Dégrillage :	4
1-2 : -Relevage :	4
1-3 : -Dessablage :	5
1-4 : -Débourbage :	5
II. – LE TRAITEMENT :	5
2-1 : - Ouvrage d'arrivé :	5
2-2 : - Répartiteur (mélangeur) :	6
2-3 : - Décanteur :	6
2-4 : - Les filtres à sable :	7
2-5 : - Désinfection :	7
2-6 : - Les réservoirs :	8
III. – CONTROLE DE LA QUALITE D'EAU AU NIVEAU DE LABORATOIRE REGIONAL FES :	8
3-1 : - Analyses Physico-chimiques :	8
3-2 : - Détermination de l'alcalinité de l'eau :	9
3.2.1 Le titre alcalimétrique, noté TA :	10
3.2.2 Titre alcalimétrique complet (TAC) :	10
3.3 La dureté totale où Titre Hydrotimétrique TH :	11
3.4 Dosage de l'oxygène dissous :	12
3.5 Détermination de l'oxydabilité	13
3.6 Jar Test ou essai de coagulation et de floculation :	14
3.7 Analyses bactériologiques :	14
IV. . Généralités sur les nitrates	15
4.1 Description et origines	15
4.2 Toxicité	16

4.3 Nitrates et normes.....	16
V. - validation de méthode :	17
5.1 La limite de détection d'une méthode (LDM) :	18
5.2 La limite de quantification d'une méthode (LQM) :.....	18
5.3 La fidélité :	18
5.4 La Justesse :	18
5.5 La sensibilité :	18
5.6 Pourcentage de récupération :.....	18
Chapitre III : Partie expérimentale	19
I. - Etablissement de la courbe d'étalonnage :	19
1.1 Principe :	19
1.2 Réactifs :	19
1.3 Etalonnage :	20
1.4 limite de détection et de quantification de la méthode :	21
1.5 Méthode de calcul du ratio de conformité (R) :	22
1.6 Fidélité :	23
1.7 Justesse :	24
1.8 La sensibilité :	25
1.9 Conclusion :	26
Conclusion générale	27

Introduction

L'eau est considérée comme un élément vital pour tous les êtres vivants y compris l'homme, il joue un rôle essentiel dans le développement et le maintien de la vie sur notre planète, La préservation de cette eau ainsi que ses ressources est donc nécessaire afin de fournir à l'homme une quantité suffisante pour satisfaire ses besoins tout en tenant compte de sa qualité qui doit être adéquate et qui répond aux normes internationales. De ce fait, de nombreux exigences et contrôles sont donc obligatoires.

Considérée comme agent essentiel dans les équilibres biologiques et écologiques : l'eau est donc au cœur de la problématique du développement durable.

Le déséquilibre entre l'offre et la demande en eau devrait être ressenti vers 2020 : Les ressources en eau par habitant seront équivalentes à la moitié des ressources actuelles et le manque d'eau pourrait devenir un frein au développement du Maroc à cause notamment des changements climatiques et des problèmes de pollution des ressources en eau.

A cause de cette pollution, l'utilité de procéder à des contrôles fréquents et d'établir des laboratoires pour effectuer ces contrôles, devient nécessaire.

Chapitre I : Présentation de l'office national de l'eau potable

I. PRESENTATION DE L'ONEE :

1-1 : -Historique :

L'Office National de l'Electricité et de l'Eau Potable a été créé par la loi 40-09 et publiée le 17/11/2011, suite au regroupement de l'Office National de l'Electricité (ONE) et de l'Office National de l'Eau Potable (ONEP). Créé en 1972, c'est un établissement semi-public à caractère commercial et industriel, il est doté de la personnalité civile et de l'autonomie financière.

1-2 : -Mission de L'ONEE :

- Planification de l'approvisionnement en eau potable du Royaume ;
- Etude, réalisation et gestion des adductions d'eau potable ;
- Gestion de la distribution d'eau potable et de l'assainissement dans les communes qui la demandent ;
- Assistance technique en matière, de surveillance de la qualité de l'eau ;
- Contrôle de la qualité des eaux et protection des ressources en eau susceptibles d'être utilisées pour l'alimentation humaine.
- Accès à l'eau potable en milieu rural avec un taux d'accès de 95% au profit d'une population de 12,7 million d'habitants.

1-3 : -Laboratoire régional de Fès :

Le laboratoire régional de Fès est un service de contrôle de qualité des Eaux qui a pour mission le respect des normes règlement en vigueur en matière de contrôle de la qualité des eaux au niveau de la région dans les domaines Alimentation en Eau Potable, assainissement liquide et contrôle de la pollution des Eaux.

Ainsi que Consolider les données du contrôle de la qualité de la région et participer ou réaliser les études de contrôle de la qualité.

Description :

Le laboratoire est composé de :

- ☞ Une première salle pour le lavage des différents matériels (flacons, tubes, etc.).
 - ☞ Une deuxième salle pour les analyses physico-chimiques ; mesure de la turbidité, le pH, la conductivité, le fluorure (F⁻), l'oxydabilité au permanganate de potassium, le chlorure (Cl⁻), le titre alcalimétrique (TA), le titre alcalimétrique complet (TAC), le titre hydrotimétrique (TH), l'oxygène dissous, essai de traitabilité (jar test), etc.
 - ☞ Une troisième salle : spécifique pour les analyses par Spectroscopie d'Absorption Moléculaire et pour les analyses organique THM par chromatographie.
 - ☞ Une quatrième salle pour les analyses des métaux et les éléments toxiques par absorption atomique.
 - ☞ Une cinquième Salle pour les analyses bactériologiques.
- ➔ La vérification de conformité des eaux aux exigences de qualité au laboratoire se fera suivant les modes opératoires fixés par des normes marocaines.

Chapitre 2 : Revue bibliographique

Les eaux brutes doivent généralement subir, avant leur traitement proprement dit, un prétraitement, Il est destiné à extraire de l'eau brute la plus grande quantité possible d'éléments en suspension dont la nature constituerait une gêne pour les traitements ultérieurs .

I. – LE PRETRAITEMENT :

La station de prétraitement est située près de OUED SEBOU à 2,5 Km de la station de traitement et elle est mise en service selon le taux des matières en suspension (M.E.S), s'il est Inférieur à 2 g/l, l'eau brute est pompée directement vers la station de traitement s'il est compris entre 2 g/l et 50 g/l, l'eau passe d'abord par un prétraitement avant d'être Pompée vers la station de traitement. Enfin, si la qualité de matière en suspension est supérieure à 50 g/l on fait arrêter les 2 stations de traitement et on a recours à la nappe de saïs pour alimenter en eau potable la ville de Fès. Ce prétraitement comporte quatre opérations majeures :

1-1 : -Dégrillage :

Le dégrillage, premier poste de traitement physique permet de séparer et d'évacuer les matières volumineuses transportées par l'eau brute (branche, arbre, bouteille, etc..), il se place à l'entrée de la station où se trouvent les installations de prélèvement de l'eau brute.

1-2 : -Relevage :

Le relevage est assuré par trois vis d'Archimède qui permettent le pompage de l'eau du fleuve vers les dessableurs.

1-3 : -Dessablage :

Le dessablage est un prétraitement physique qui permet par décantation, de retirer les sables mélangés dans les eaux afin d'éviter les dépôts dans les canalisations et conduite et à protéger les pompes et autres appareils contre une éventuelle abrasion

1-4 : -Débourbage :

Les débourbeurs, comme leurs noms l'indiquent, permettent d'éliminer les boues, en laissant dans les eaux traitées une charge en M.E.S de l'ordre de 100 à 1000mg/l selon les cas.

II. – LE TRAITEMENT :

Le traitement d'une eau brute dépend de sa qualité, laquelle est fonction de son origine et peut varier dans le temps. L'eau à traiter doit donc être en permanence analysée, car il est primordial d'ajuster le traitement d'une eau à sa composition et, si nécessaire, de le moduler dans le temps en fonction de la variation observée de ses divers composants. Il peut arriver cependant qu'une pollution subite ou trop importante oblige la station à s'arrêter momentanément.

Le traitement classique et complet d'une eau s'effectue en plusieurs étapes dont certaines ne sont pas nécessaires aux eaux les plus propres.

2-1 : - Ouvrage d'arrivée :

Cet ouvrage reçoit l'eau brute de la provenance de la station de prétraitement.

A la sortie de l'ouvrage d'arrivée se fait l'injection du :

2.1.1 le chlore (pré-chloration) : Le traitement de l'eau par chloration permet d'éliminer de façon simple et à faible coût la plupart des microbes, bactéries, virus et germes responsables de maladies comme la dysenterie, la typhoïde et le choléra. Il ne peut toutefois détruire certains microorganismes parasites pathogènes. La chloration désinfecte donc l'eau mais ne la purifie pas entièrement. (Chlore gazeux et eau de javel ont le même rôle comme des désinfectants KMnO_4^- est un oxydant moyen, ozone est un oxydant fort, et le chlore est un oxydant moyennement faible).

2.1.2 sulfates d'alumine (La coagulation) : consiste à déstabiliser ces colloïdes en éliminant la charge électrostatique (négative) afin de favoriser leur rencontre par addition de sulfate d'alumine.

N.B : l'ONEE utilise le sulfate d'alumine comme coagulant car le chlorure ferrique est agressif et cher.

2-2 : - Répartiteur (mélangeur) :

C'est un ouvrage qui assure la répartition de l'eau brute sur les six décanteurs par l'intermédiaire des vannes manuelles. A ce niveau se fait l'injection du polymère (La floculation) : pour but de l'agglomération de particules déstabilisées en micro floc et ensuite en floes qui seront décantés au niveau de décanteurs, Le floculant utilisé est Les polymères (le polyélectrolyte).



Figure 1 : Répartiteur

2-3 : - Décanteur :

Après l'étape de l'ajout des réactifs, l'eau est acheminée dans des bassins dits de décantation. Là, sous l'effet de leur poids, les particules gravitent vers le fond où elles se déposent.

Il existe de nombreux types de décanteurs, ceux utilisés à la station sont au nombre de six, chacun possède un débit à traiter de $900 \text{ m}^3/\text{h}$.

La décantation permet aux floes de s'agglomérer pour former de la boue qui sera récupérées au fond du cône, tandis que l'eau traitée est évacuée par le haut, par débordement puis sera ensuite acheminée vers les filtres.



Figure 2 : Décanteur de la station de traitement

2-4 : - Les filtres à sable :

La filtration est un procédé physique qui permet de faire passer l'eau à travers un milieu poreux, on trouve la filtration par le sable qui est une méthode employée et très robuste pour enlever les solides en suspension de l'eau, le filtre se compose de plusieurs couches de sable de taille et de densité différentes.

Ce traitement doit réduire la turbidité de l'eau à des valeurs inférieures ou égales à 0.5 NTU. (Unité de turbidité néphélogétrie)



Figure 3 : Les filtres à sable dans la station de traitement

2-5 : - Désinfection .


La désinfection est l'étape terminale du traitement de l'eau. Elle a pour objectif d'assurer la destruction des Micro-organisme (OM) pathogènes de l'eau.

Le choix d'un agent de désinfection dépend en premier lieu de son efficacité sur les pathogène ; il doit aussi pouvoir être surveillé avec précision (dose et temps) ; et assurer un taux résiduel de désinfectant après le traitement pour éviter toute récontamination.

Il existe plusieurs désinfectants : chlore, ozone, rayonnement UV...mais L'agent de désinfection utilisé à la station de traitement ONEE /BO de Fès est le chlore. (Microbiologie de l'eau et tube digest)

2-6 : - Les réservoirs :

A la fin du traitement, l'eau filtrée est stockée dans les réservoirs, il va être stérilisé par une chloration finale si nécessaire, qui constitue une garantie supplémentaire pour sa potabilité, le chlore résiduel libre doit être maintenu dans l'ordre de 0.8mg/l à la sortie de réservoir.

 L'eau est devenue potable et prêt à être acheminée vers le réservoir de Bâb El Hamra de la RADEEF.

III.- CONTROLE DE LA QUALITE D'EAU AU NIVEAU DU LABORATOIRE REGIONAL FES :

3-1 : - Analyses Physico-chimiques :

Parmi les paramètres physico-chimiques analysés quotidiennement sur les prélèvements au niveau de l'eau brute, l'eau floclulé, l'eau décantée, l'eau filtrée ainsi que l'eau traitée, il y a :

- ❖ **Turbidité** : sa mesure permet de préciser les informations visuelles sur l'eau. Elle traduit la présence de particules en suspension dans l'eau (particules de sol, matières ou débris organiques, organismes microscopique...). La turbidité se mesure à l'aide d'un turbidimètre.
- ❖ **Conductivité** : Elle mesure la capacité de l'eau à conduire le courant entre deux électrodes. La plupart des matières dissoutes dans l'eau se trouvent sous forme d'ions chargés électriquement. La mesure de la conductivité permet donc d'apprécier la

quantité de sels dissous dans l'eau. La mesure de conductivité se fait à l'aide d'un **Conductimètre**.

- ❖ **pH** : C'est une indication de l'acidité ou l'alcalinité d'eau, et il est en fonction de la concentration des ions H^+ présents dans cette eau (**$pH = -\log [H^+]$**). Le pH caractérise un ensemble d'équilibres physico-chimiques, et affecte la croissance et la reproduction des organismes existants dans une eau. La mesure du pH se fait à l'aide d'un pH-mètre.
- ❖ **Température** : Elle joue un rôle important dans la solubilité des sels et surtout des gaz, elle agit sur la conductivité électrique et le pH, et influe sur l'effet des enzymes, le développement des microorganismes, les réactions chimiques et biochimiques. La mesure de température se fait à l'aide d'un **thermomètre**.
- ❖ **Chlore résiduel** : La présence de chlore libre résiduel dans le réseau de distribution constitue une assurance qualité. Pour le mesurer, on utilise le DPD (d'éthyle-para-phénylène diamine) sous forme de comprimé donne en présence de chlore résiduel une coloration rose susceptible d'un dosage colorimétrique.

Figure 4 : Extrait de La norme marocaine (03.7.001) de qualité de l'eau de consommation humaine

Paramètres	Unités	Valeurs maximales admissibles (VMA)
Turbidité	Néphélométrique (NTU)	5
Conductivité	$\mu S/cm$ à $20^\circ C$	2700
Potentiel d'hydrogène (pH)	-	$6.5 \leq pH \leq 8.5$
température	$^\circ C$	$20 \leq T \leq 25$
Chlore résiduel	mg/l	Entre 0,1 et 1 mg/l à la distribution 0.5 à 1 mg/l à la production

3-2 : - Détermination de l'alcalinité de l'eau :

Définition :

L'alcalinité des eaux est essentiellement due à la présence des bicarbonates ou des carbonates et des hydroxydes. Les titres d'alcalinités sont au nombre de deux : Le titre alcalimétrie et le titre alcalimétrie complet

3.2.1 Le titre alcalimétrique, noté TA :

TA correspondant à la neutralisation des ions hydroxydes (OH^-) et à la transformation des ions carbonate « CO_3^{2-} » en « HCO_3^- » par des acides forts. Uniquement aux carbonates.

Principe :

Ce dosage est basé sur la neutralisation d'un certain volume d'eau par un acide fort dilué «HCl N/10 » en présence d'un indicateur mixte.

Mode opératoire :

On met une prise d'essai (100 ml) dans un bêcher de 250ml, ajouter une à deux gouttes de la solution de phénophtaléine.

Aucune coloration rose ne se développe, le TA est nul (c'est, en général, le cas pour des eaux naturelles dont le pH est inférieur à 8,3).

Si une coloration rose se développe, verser lentement l'acide chlorhydrique N/10 dans le récipient à l'aide d'une burette graduée, en agitant constamment, jusqu'à la décoloration complète de la solution. Le pH est alors de l'ordre de 8,3.

Expression des résultats :

$$\text{TA} = V \text{ méq / l}$$

V: volume en ml de HCl versé

3.2.2 Titre alcalimétrique complet (TAC) :

Principe :

Le titre alcalimétrique complet (TAC) correspond à la neutralisation par un acide fort des ions hydroxydes, carbonates et hydrogénocarbonates.

Mode opératoire :

A 100 ml d'eau à analyser, on ajoute 2 à 3 gouttes de méthyle d'hélianthine à 1%. Puis on fait le titrage par HCl jusqu'à l'obtention de la coloration en rose et on note le volume de HCl (v) ajouté.

Expression des résultats

$$\text{TAC} = V \times 1 \text{ méq/l}$$

V: volume en ml de HCl versé

3.3 La dureté totale ou Titre Hydrotimétrique TH :

La dureté totale d'une eau est la concentration totale en ions Ca^{2+} et Mg^{2+} et autres cations bivalents et trivalents dans cette eau.

Principe :

Le calcium et le magnésium présents dans l'eau sont complexés par l'éthylenediamine titracétate dissodique (l'EDTA), le noir eriochrome qui donne une couleur rouge foncée ou violet en présence des ions calcium et magnésium et utilisé comme indicateur pour la détermination de la dureté totale.

Mode opératoire :

A 100 ml d'eau à analyser, ajout 5 ml de solution tampon, une petite spatule d'indicateur de noire eriochrome et titre au moyen de la solution complexométrique l'EDTA (0.02 M) jusqu'au virage du rouge au bleu.

EDTA : solution complexométrique a 4 pôles négatifs qui interfèrent avec tous les cations bivalents et trivalents existants.

Expression des résultats :

$$\text{TH} = V \times 0.4 \text{ méq/l}$$

V est le volume d'EDTA versé

Les résultats valables sont entre 2et 6 méq/l

Interprétation des résultats :

DURETÉ DE L'EAU	LE VOLUME D'EDTA VERSÉ
Très douce	0 jusqu'à 1,4 méq/L
Douce	1,4 jusqu'à 2,8 méq/L
Moyennement dure	2,8 jusqu'à 4,4 méq/L
Assez dure	4,4 jusqu'à 6,4 méq/L
Dure	6,4 jusqu'à 8,4 méq/L
Très dure	Plus de 8,4 méq/L

3.4 Dosage de l'oxygène dissous :

Cette méthode n'est applicable que pour des eaux ne contenant pas de substances oxydantes ou réductrices conduisant à des résultats erronés respectivement par excès et par défaut.

Mode opératoire :

Prise d'essai : elle est constituée par la totalité de l'échantillon prélevé.

Fixation d'oxygène : elle doit être effectuée sur les lieux mêmes du prélèvement en introduisant successivement à l'aide d'une pipette plongeant au fond du flacon 1 ml de solution de chlorure de manganèse $MnCl_2$ et 1 ml du réactif alcalin à l'iodure de potassium KI. On agite et on laisse décanter le flacon, on le transporte au laboratoire.

On introduit à l'aide d'une pipette au fond du flacon 5 ml d'acide Chlorhydrique HCl, puis on agite bien.

Titration avec thiosulfate de sodium en présence d'empois d'amidon ajouté vers la fin de titration.

Expression des résultats :

$$[O_2] = TB \times 1.6 \text{ mg/l}$$

est la tombée de burette

La valeur admissible doit être comprise entre 2 et 8 mg /l

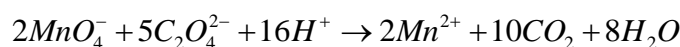
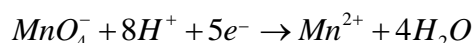
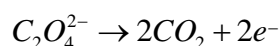
3.5 Détermination de l'oxydabilité

L'indice permanganate d'une eau correspond à la quantité d'oxygène exprimé en mg/l cédée par l'ion permanganate (MnO_4^-) et consommé par les matières oxydables contenues dans un litre d'eau

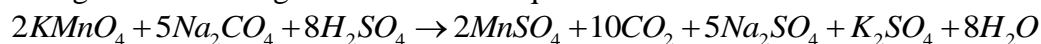
Mode opératoire :

- ✓ On prélève 100 ml d'eau à analyser dans un verre au quel on ajoute :
 - 10ml de $KMnO_4$. (N/100)
 - 2ml d'acide sulfurique (concentré)
 - ✓ On Porte à ébullition pendant 13 min dans le bain de Marie.
- L'excès de $KMnO_4$. (N/100) est titré ensuite par acide oxalique HC_2O_4 (N/10) jusqu'à décoloration.
- On titre ensuite en retour par $KMnO_4$ N/100 jusqu'à l'apparition d'une teinte rose.

→ Les réactions mises en jeu :



La réaction globale du dosage en milieu sulfurique s'écrit :



Expression des résultats :

$$[MO] = TB \times 0.8 \text{ mg/l}$$

TB est la tombée de burette

3.6 Jar Test ou essai de coagulation et de floculation :

Principe :

L'essai a pour objet de déterminer la nature et les doses probables des réactifs permettant de clarifier l'eau dans la station de traitement, en fonction de l'eau brute arrivant à la station.

Il faut réaliser l'essai le plutôt possible après prélèvement à une température voisine de celle que possédera l'eau au cours du traitement.

Mode opératoire :

- -Dans chaque bêcher, on verse 1 litre d'échantillon, puis on les place dans le flocculateur.
- On met en marche les agitateurs à une vitesse d'environ 120tr /mn
- On ajoute au différent échantillon, des quantités croissantes de coagulant
2 min après on introduit le flocculant (polyélectrolyte 0,1mg c.à.d. 1ml= cte), on diminue l'agitation jusqu'à 40tr /mn pendant 20mn.
- Pendant le déroulement du processus, on note le délai de l'apparition des floccs, leurs aspects et l'estimation de la vitesse de décantation pendant agitation lente.
- On relève les hélices, et on laisse décanter toutes les portions pendant 30mn dans les bêchers.
- Ensuite, on détermine le pH, la turbidité, les matières en suspension, l'oxydabilité et le chlore résiduel du surnageant.
- Puis on filtre le surnageant sur papier filtre et on détermine la turbidité et l'alcalinité de chaque bêcher.
- Ensuite l'agressivité de l'eau décantée du bêcher présentant les critères de pH.

3.7 Analyses bactériologiques :

L'eau potable, selon les normes, doit être exempte de germes pathogènes et d'organismes parasites, car les risques sanitaires liés à ces micro-organismes sont grands. C'est pour cela les analyses bactériologiques sont nécessaires pour définir sa valeur hygiénique.

Les principaux germes pathogènes qu'on doit détecter en analysant une eau sont :

➤ **Germes totaux** : Ce sont des micro-organismes aérobies représentant la teneur moyenne en bactéries d'une source naturelle. Ces germes n'ont pas

d'effets directs sur la santé mais sous certaines conditions, ils peuvent générer des problèmes. Ce sont des indicateurs qui révèlent la présence possible d'une contamination bactériologique.

- **Coliformes totaux** : ce sont des bactéries capables de fermenter le lactose avec production d'acide et de gaz à la température de 37 °C. Ils peuvent exister dans les matières fécales et dans certains milieux naturels (sol et végétation).
- **Coliformes fécaux** : Ou coliformes thermo tolérants, qui sont des bactéries capables de fermenter le lactose à une température de 44,5 °C. L'espèce la plus fréquemment associée à ce groupe bactérien est l'Escherichia Coli (E. Coli).
- **Streptocoques fécaux** : c'est un groupe de streptocoques qui ne sont pas tous d'origine fécale (groupe D). Toutefois, leur recherche associée à celle des coliformes fécaux constitue un bon indice de contamination fécale.

IV.. Généralités sur les nitrates

Les nitrates sont des composés inorganiques de formule NO_3^- et de masse moléculaire 62 g/mol. Ils existent naturellement dans les sols et les eaux. Ces ions sont, d'un point de vue chimique, des sels de l'acide nitrique. Ces sels sont caractérisés par la présence de l'ion nitrate NO_3^- , composé d'un atome d'azote et de trois atome d'oxygène comme il est montré dans la figure ci-dessous.

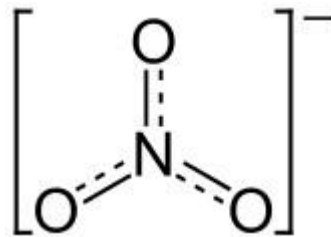


Figure 5 : Structure de l'ion nitrate

4.1 Description et origines

Le nitrate représente la plus stable des deux formes de l'azote, mais sous l'action microbienne, il peut être réduit en nitrite (NO_2^-), qui est la forme la plus toxique. Il est présent à l'état naturel partout dans l'environnement.

Il est le produit de l'oxydation de l'azote de l'atmosphère (représente 78%) par les microorganismes des plantes, du sol ou de l'eau.

Toutes les sources d'azote sont des sources potentielles de nitrate. Dans l'eau, ces substances peuvent provenir de la décomposition de matières végétales ou animales, d'engrais utilisés en agriculture, du fumier, d'eaux usées domestiques et industrielles, des précipitations ou de formations géologiques renfermant des composés azotés solubles. Normalement, la concentration de nitrates dans les eaux souterraines et les eaux de surface est faible, mais elle peut atteindre des niveaux élevés à cause du lessivage des terres cultivées ou de la contamination par des déchets d'origine humaine ou animale.

4.2 Toxicité

Des concentrations excessives de nitrates dans l'eau potable peuvent causer des maladies graves et parfois mortelles, notamment chez les jeunes enfants. Chez les adultes et les nourrissons, l'effet néfaste est lié à la conversion de nitrate en nitrite dans l'organisme, ce qui interfère avec la capacité du sang à transporter l'oxygène (pouvoir oxyphorique). Cette condition est connue sous le nom de "méthémoglobinémie" ou de "maladie bleue", parce que les symptômes comprennent l'essoufflement et la cyanose (coloration bleue de la peau). Les nourrissons de moins de trois mois y sont particulièrement vulnérables.

Dans le milieu aquatique, le nitrate est moins toxique que les autres formes de l'azote, comme le nitrite et l'ammoniaque. Toutefois, on trouve de plus en plus d'études qui indiquent qu'il peut avoir des effets néfastes sur le développement des organismes aquatiques aux premiers stades de vie en limitant la capacité du sang à transporter l'oxygène ou en perturbant l'équilibre acido-basique. Bien que le nitrate aux concentrations naturelles n'ait généralement pas d'effet mortel sur les organismes, il peut causer des retards de croissance ou une survie limitée en rendant ces organismes léthargiques.

4.3 Nitrates et normes

Les nitrates dans l'eau potable sont mesurés à la fois en terme de quantité d'azote présent ou en terme d'oxygène et d'azote. Les normes pour le nitrate dans l'eau potable sont de 10 mg/L de nitrate-N, ou 50 mg/l de nitrate NO_3^- . A part si c'est indiqué, les niveaux en nitrate se réfèrent généralement à la quantité d'azote présente, et la norme habituelle est ainsi de 10 mg/l.

Une exposition à court-terme à l'eau potable avec un niveau de nitrate supérieur à la norme est potentiellement dangereuse pour la santé, notamment pour les bébés. Les bébés boivent de fortes quantités d'eau comparativement à leur poids, spécialement si l'eau est utilisée pour mélanger les poudres ou les recettes ou les jus concentrés. De plus, leur système digestif est immature, et ainsi plus propice à la réduction des nitrates en nitrites. Les nitrites dans les appareils digestifs des bébés peuvent entraîner une méthémoglobinémie.

Selon l'organisation mondiale sur la santé, parmi les constituants qui, s'ils sont présents en quantités excessives dans l'eau, peuvent augmenter le risque de problème on trouve les nitrates, avec :

Figure 6: Normes mondiales des nitrates

Substance	Nature du trouble qui peut se produire	Niveau approximatif au-dessus duquel des troubles peuvent apparaître
Nitrate (entant que NO_3^-)	Danger de Méthémoglobinémie infantile si l'eau est consommée par des nouveau-nés.	Recommandé : moins de 50 mg/l. Acceptable : 50 à 100 mg/l. Non recommandé : plus de 100 mg/l

V. - validation de méthode :

La validation a été définie comme le processus qui consiste à évaluer une méthode, un instrument ou toute autre pièce de l'équipement, un matériel étalon, etc., pour déterminer s'il est approprié pour le travail en cours et s'il répond aux espérances et aux besoins des analystes. Les validations des méthodes sont souvent les plus sollicitées. Dans ces plusieurs techniques, plusieurs nouvelles pièces d'équipement et plusieurs matériaux d'étalonnage doivent être validés (individuellement et globalement). Toutes les méthodes utilisées par le laboratoire sont validées pour le domaine d'application prévu (nature d'échantillon) en fonction des éléments suivants :

- Limite de détection
- Limite de quantification
- Fidélité : répliquabilité et répétabilité
- Justesse
- Sensibilité
- Pourcentage de récupération.

N.B : certains éléments de validation ne sont pas applicables pour certains paramètres et ne peuvent donc pas être évalués dans certains cas spécifiques (exemples : le pH)

5.1 La limite de détection d'une méthode (LDM) :

La limite de détection méthodologique est évaluée avec les données obtenues lors de l'analyse de 10 échantillons identiques. La LDM est équivalente à 3 fois l'écart type.

5.2 La limite de quantification d'une méthode (LQM) :

La limite de quantification est la concentration équivalente à 10 fois l'écart type obtenu lors de l'établissement de la LDM.

5.3 La fidélité :

La fidélité (répétabilité, répliquabilité) est évaluée avec des données obtenues lors de l'analyse d'échantillons.

5.4 La Justesse :

La justesse est évaluée avec des données obtenues lors de l'analyse d'un matériau de référence, matériau de référence certifié ou de la participation aux essais de performance.

5.5 La sensibilité :

La sensibilité d'une méthode est définie comme étant la modification de la réponse analytique en fonction de la modification de la concentration de l'espèce à analyser (à une concentration donnée). Elle est exprimée par la pente d'étalonnage (de calibration).

5.6 Pourcentage de récupération :

Ce pourcentage permet d'identifier, pour un échantillon donné ou un type de matrice donné et un niveau de concentration donné, la présence d'interférence potentielle lors du processus d'analyse.

Un minimum de trois essais est demandé pour l'évaluation d'une méthode d'analyse.

Chapitre III : Partie expérimentale

La présente norme spécifie une méthode de dosage des nitrates dans les eaux potables, brutes et les eaux résiduaires par spectrométrie d'absorption moléculaire après réduction en nitrites de cadmium.

I. - Etablissement de la courbe d'étalonnage :

1.1 Principe :

Les nitrates sont presque quantitativement réduits en nitrites par du cadmium (Cd) recouvert d'une couche de cuivre après traitement au sulfate de cuivre.

Les nitrites produits forment avec l' amino-4 benzène sulfonamide un composé diazoïque. Lequel couplé avec la N-(Naphtyl-1) diamine 1,2 éthane donne un complexe rose susceptible d'un dosage colorimétrique à la longueur d'onde λ de 540 nm.

1.2 Réactifs :

Au cours de l'analyse on va utiliser uniquement des réactifs de qualité reconnue et de l'eau distillée ou de l'eau de pureté équivalente :

- Cadmium de granulométrie 0,5 à 1,5 mm
- Acide sulfurique H_2SO_4 4 mol /l
- Solution tampon concentrée : dissoudre 100g de chlorure d'ammonium (NH_4Cl), 20g de tétraborate de sodium ($Na_2B_4O_7$) et 1g d'éthylène diamine tétracétate de sodium dans l'eau distillée et compléter à 1000 ml
- Solution tampon diluée : 25ml de la solution concentrée et compléter à 1000ml
- Solution mère étalon d'Azote nitrique à 100 mg/l (N- NO_3)
- Solution fille étalon de nitrate 1 mg/l (N- NO_3)
- Solution mère étalon de nitrite 100 mg/l (N- NO_2)
- Solution fille étalon de nitrite 1 mg/l (N- NO_2)
- Acide orthophosphorique solution de H_3PO_4 à 15 mol/l
- Acide orthophosphorique solution de H_3PO_4 à 1,5 mol/l

1.3 Etalonnage :

Pour établir la courbe d'étalonnage on procède comme suite :

5 fiole jaugée (50 ml) contenant chacune des différents volumes d'une solution certifiée, dont on sait déjà la concentration, qu'on va diluer par la suite en complétant, jusqu'au trait de jauge, avec de l'eau distillée. Le tableau suivant représente la préparation des différentes concentrations dans les solutions étalons ainsi que leurs absorbances :

Points de la courbe	Concentration	Absorbance
	Ci (mg/l)	
1	0,0	0,000
2	0,5	0,344
3	1,0	0,659
4	2,0	1,346
5	4,0	2,396

Figure 7: valeurs d'absorbance des étalons

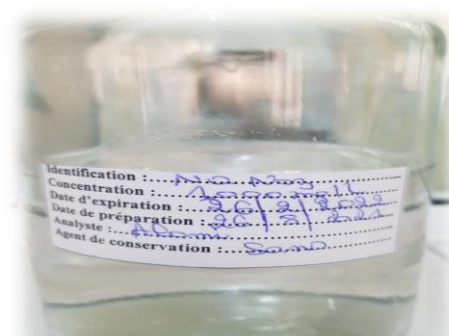


Figure 8 : Les fioles des étalons et la solution tampon

D'après la loi de Ber-Lambert, l'absorbance et la concentration d'une solution sont des grandeurs proportionnelles. Le graphique représentant l'absorbance en fonction de la concentration, appelé droite (ou courbe) d'étalonnage, permet de déterminer la concentration d'une solution à partir de la mesure de l'absorbance de solutions de concentrations connues :

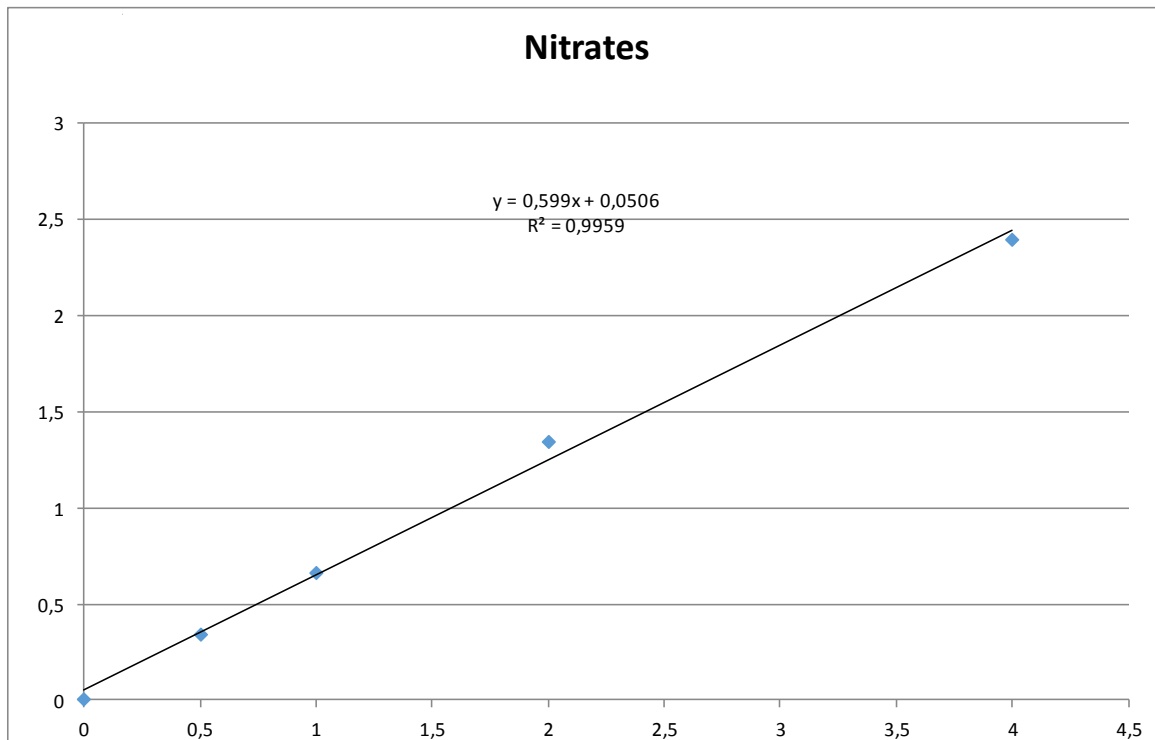


Figure 9 : Courbe d'étalonnage

1.4 limite de détection et de quantification de la méthode :

La limite de détection (LDM) 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. Alors que la limite de quantification (LQM) 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 LDM et la LQM) 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.

$$s = \frac{\sqrt{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}}{n - 1}$$

$$\text{LDM} = 3 \times S$$

$$\text{LQM} = 10 \times S$$

Avec :

S : écart-type des mesures,

* Généralement 10 blancs indépendants sont recommandés

1.5 Méthode de calcul du ratio de conformité (R) :

Le calcul du ratio de conformité nous permet de déterminer la validité d'une démarche pour l'établissement d'une limite de détection. En général, si le résultat du calcul pour un ratio R qui sert à l'établissement d'une limite de détection n'est pas supérieur à 4, il faut recommencer la procédure d'établissement de la limite de détection avec un échantillon qui a une concentration plus haute

$$R = \frac{\bar{x}}{\text{LDM}} = \frac{\bar{x}}{3s}$$

Où

R : ratio de conformité ;

\bar{x} : moyenne arithmétique des n réplica ;

s : écart type des n réplica ;

LDM : limite de détection de la méthode.

Echantillon :	1342/501 1/10		
Essai	Date de l'analyse	Résultat analytique	Sommaire
1	30/05/2022	0,188	moyenne
2	30/05/2022	0,195	0,1867
3	30/05/2022	0,194	dév. std. (1)
4	30/05/2022	0,192	0,0074
5	30/05/2022	0,178	LDM
6	30/05/2022	0,193	0,0222
7	30/05/2022	0,185	ratio (2)
8	30/05/2022	0,173	8
9	30/05/2022	0,181	LQM
10	30/05/2022	0,188	0,0739

Résultats :

Figure 10 : Tableau des calculs de la LDM , LQM, et le ratio

On a $4 < R=8 < 10$; donc on peut en déduire que la concentration utilisée est adéquate.

LDM= 0,0222 ; LQM=0,0739 ; $\bar{x} = 0,1867$

1.6 Fidélité :

La fidélité à un niveau donné correspond à l'étroitesse de l'accord entre les résultats obtenus en appliquant le procédé expérimental à plusieurs reprises (n = 10 réplica) dans des conditions déterminées. Selon les conditions d'exécution de l'essai, cette caractéristique s'exprime sous forme de réplicabilité, de répétabilité ou de reproductibilité pour une méthode.

Réplicabilité :

La réplicabilité à un niveau donné correspond à l'étroitesse de l'accord entre les résultats individuels successifs obtenus sur le même échantillon soumis à l'essai dans le même laboratoire et dans les conditions suivantes : même analyste, même appareil, même jour. La valeur sera déterminée à partir de l'équation suivante :

$$\frac{t \times s}{\sqrt{n}}$$

t : constante dépendante du degré de confiance désiré (dans notre cas le degré de confiance est 95%)

n : le nombre de mesures effectuées

s : l'écart type

Résultats :

Echantillon :		1342/501 1/10		
Essai	Date de l'analyse (même jour)	Résultat analytique	Sommaire	
1	30/05/2022	0,188	moyenne	
2	30/05/2022	0,195	0,19	
3	30/05/2022	0,194		
4	30/05/2022	0,192	dév. std.	
5	30/05/2022	0,178	0,007	
6	30/05/2022	0,193		
7	30/05/2022	0,185	réplicabilité	
8	30/05/2022	0,173	Int. conf 95%	
9	30/05/2022	0,181	0,005	
10	30/05/2022	0,188	± 2,8%	

Figure 11 : Tableau des calculs de la réplicabilité

Répétabilité :

La répétabilité à un niveau donné correspond à l'étroitesse de l'accord entre les résultats individuels obtenus sur le même échantillon soumis à l'essai dans le même laboratoire et dont au moins un des éléments suivants est différent : l'analyste, l'appareil, le jour.

Résultats :

Echantillon :	1342/501 1/10		
Essai	Date d'analyse (jours diff.) ou Mle d'analyste	Résultat analytique	Sommaire
1	30/05/2022	0,188	moyenne
2	2/06/2022	0,186	0,18
3	03/06/2022	0,174	
4	06/06/2022	0,177	dév. std.
5	07/06/2022	0,181	0,007
6	08/06/2022	0,192	
7	09/06/2022	0,185	répétabilité
8	13/06/2022	0,178	int. conf. 95%
9	15/06/2022	0,174	0,005
10	17/06/2022	0,171	± 2,7%

Figure 12 : Tableau des calculs de la répétabilité

1.7 Justesse :

La justesse à un niveau donné correspond à l'écart de l'accord entre la valeur certifiée par un organisme reconnu et le résultat moyen qui serait obtenu en appliquant 10 fois le procédé expérimental (n = 10 réplica). La justesse se mesure, à un niveau donné de concentration, dans la zone quantifiable pratique de la méthode. Elle s'exprime par l'erreur relative.

Dans la zone quantifiable de la méthode, appliquer 10 fois le procédé expérimental (n = 10 réplica) sur un échantillon dont la valeur suggérée est fournie par un organisme reconnu (matériau de référence).

$$\text{Erreur relative (\%)} = \frac{|v_c - v_0|}{v_c} \times 100$$

Avec :

V_c : valeur certifiée

V_0 : moyenne des valeurs obtenues

Résultats :

Echantillon (autre source) : Echantillons de MRC (matériau de référence certifié)			
Essai	Date de l'analyse ou code de performance	Résultat analytique en concentration masique ou %	Sommaire
1	30/05/2022	102,5	valeur vraie
2	2/06/2021	104,5	100,0
3	03/06/2022	107	moyenne
4	06/06/2022	102,5	104,3
5	07/06/2022	104	dév. std.
6	08/06/2022	105	1,81
7	09/06/2022	103	erreur relative
8	13/06/2022	102,5	
9	15/06/2022	107,5	± 0,04
10	17/06/2022	104	± 4,3%

Figure 13 : Tableau des calculs de la justesse

1.8 La sensibilité :

Lorsqu'on réfère à des paramètres qui ont une courbe d'étalonnage linéaire, on peut exprimer la sensibilité comme étant la pente moyenne d'un minimum de deux courbes ; autrement, on l'exprime par le rapport entre le signal obtenu et la concentration d'un étalon à l'intérieur de la plage pratique de la courbe.

$$Pente = \frac{y_2 - y_1}{x_2 - x_1}$$

Sensibilité = Pente

Essai	Date	Plage de concentration.	Pente ou mV/déca	r ou %RSD
1	30/05/2022	0.5-4.0 mg/l	0,5990	0,9980
2	08/06/2022	0.5-4.0 mg/l	0,6031	
3	17/06/2022	0.5-4.0 mg/l	0,6255	
Valeur moy. de la pente:			0,6092	0,9980
Date:	30/05/2022			
Echantillon	Conc.	Signal observé		
Etalon S1	0,50	0,344		
Etalon S3	2,00	1,346		
Etalon S4	4,00	2,396		

Figure 14 : Tableau des calculs de la sensibilité

1.9 Conclusion :

Le tableau suivant présente les différentes valeurs des éléments de validation mentionnés ci-dessus et leurs conformités en se basant sur les normes de potabilité de l'eau :

Récapitulatif des Critères d'acceptation des données de validation			
Paramètre	Critère	Résultats	Conformité
LDM	$4 \leq \text{Ratio} \leq 10$	8	conforme
Répliquabilité	$R\% \leq 10\%$	± 2,8%	conforme
Répétabilité	$R\% \leq 10\%$	± 2,7%	conforme
Justesse ⁽⁴⁾	10	± 4,3%	conforme
Sensibilité ⁽⁵⁾		0,6092	conforme
Rendement ⁽⁵⁾	≥ 80	93,0%	conforme

Figure 15 : Tableau montrant la conformité des valeurs calculées

Conclusion générale

Au cours de ce stage, réalisé au sein de L'Office National de l'Électricité et de l'Eau potable – Branche Eau (ONEE-BO), j'ai décrit les étapes de traitement de l'eau telles que : Coagulation-Floculation, décantation, filtration, désinfection. J'ai également effectué un certain nombre d'analyses physico-chimiques de l'eau (chlore résiduel, turbidité...), les résultats obtenus sont en bonne conformité avec les normes.

Le travail que nous avons effectué au sein du laboratoire Régional de Fès, nous a permis d'appliquer les connaissances que nous avons acquies durant notre formation et surtout d'élargir nos connaissances dans le domaine de validation des méthodes d'analyses. Plus précisément, ce projet a porté sur l'étude de validation de la méthode d'analyse des nitrates par spectrophotomètre d'UV visible à partir de la mise en place du profil d'exactitude.

Finalement, la réalisation du protocole de profil d'exactitude pour la validation de la méthode d'analyse des nitrates dans l'eau potable par spectrophotomètre d'UV visible, nous a permis de conclure que notre méthode est valide, et elle peut être appliquée sans problème pour le contrôle routinier des nitrates dans l'eau potable.