



Licence Sciences et Techniques (LST)

Technique d'Analyse et Contrôle de Qualité  
« TACQ »

**PROJET DE FIN D'ETUDES**

**Sous thème :**

LES ANALYSES PHYSICO-CHIMIQUE DE L'EAU  
ET VALIDATION DES MÉTHODES DE DOSAGE CALCIUM  
ET DE TITRE HYDROTIMÉTRIQUE

**Présenté par :**

**OUUGHIRI KHAOULA**

**Encadré par :**

- ◆ **Mr. HAMDANI Driss** (Office National de l'Electricité et de l'Eau potable-Fès)
- ◆ **Pr. OUAZZANI CHAHDI Fouad** (Faculté des Sciences et Techniques-Fès)

**Soutenu Le 6 Juin 2017 devant le jury composé de :**

- **Pr. OUAZZANI CHAHDI Fouad**
- **Pr. KANDRI RODI Youssef**
- **Pr. BENTAMA Abdeslam**

**Stage effectué à ONEE**

**Année Universitaire 2016 / 2017**

# Remerciement

*Au terme de ce travail, je présente mes sincères remerciements à Professeur **OVAZZANI CHAHDI Fouad** pour encadrement et le soutien tout au long de ce travail, que ces modestes mots puissent exprimer ma reconnaissance, mon profond respect, ma gratitude et ma haute estime.*

*Mes vifs remerciements s'adressent aussi à Mr **Hamdani Driss** que j'ai trouvé en lui une source illimitée de générosité et de dévouement, pour m'avoir permis de profiter de ses connaissances.*

*Je tiens également à exprimer mes remerciements aux membres du jury :  
Pr. **BENTAMA Abdeslam**, Professeur de l'enseignement supérieur à la faculté des sciences et techniques de Fès ; et Pr. **KANDRI RODI Youssef**, Professeur de l'enseignement supérieur à la faculté des sciences et techniques de Fès, d'avoir accepté de juger ce modeste travail.*

*A Toute l'équipe de l'Unité laboratoire d'analyse de l'ONEE/BO de Fès, qui m'a toujours aidé à enrichir mes compétences pratiques et théoriques.  
Je tiens à adresser aussi un grand merci à ma famille qui a toujours été présente lorsque j'en avais eu besoin, en particulier mes parents et mon frère à qui je dédie ce travail.*

*Merci à tous...*

## La liste des abréviations

EDTA : Acide Ethylène Diamine Tétracétique

LDM : Limite De Détection

MR : Matériel De Référence

NED : Solution De Dichlorohydrate De N

NTU : Unité De Turbidité Nufléométrie

TA : Titre Alcalimétrique

TAC : Titre Alcalimétrique Complet

TB : Tombé De Burette

TH : Titre Hydrotimétrique

VMA : Valeur Maximal Admissible

# SOMMAIRE

<b>PREMIER CHAPITRE : Présentation de L'ONEE/BRANCHE EAU et le procédé de traitement de l'eau</b> .....	1
I. Généralités.....	1
II. Présentation générale de l'O. N.E.E-Branche Eau .....	2
1) Historique : .....	2
2) Principales missions de l'Office dans le domaine de l'eau .....	2
III. Procédés de traitement de l'Eau .....	3
1) STATION DE PRETRAITEMENT : .....	3
2) STATION DE TRAITEMENT .....	3
<b>DEUXIEME CHAPITRE : les analyses physico-chimiques et bactériologique</b> .....	7
I. Les analyses bactériologique .....	7
1) Méthodes d'analyses bactériologique des eaux : .....	7
II. Les Analyses physico-chimiques .....	8
1) Echantillonnage.....	8
2) Les techniques d'analyses .....	8
3) Demande en chlore.....	12
<b>TROISIEME CHAPITRE : validation des méthodes calcium et titre hydrotimétrique par titrimétrie</b> .....	16
I. Introduction .....	16
II. Les différents paramètres de validation .....	16
1) Limite de détection d'une méthode (LDM) : .....	16
2) Limite de quantification d'une méthode (LQM) .....	17
3) Fidélité.....	18
4) Justesse .....	19
III. Détermination du titre hydrotimétrique par titrimétrie .....	19
1) Introduction .....	19
2) Analyse de Titre hydrotimétrique : .....	19
3) Analyse de la dureté calcique : .....	26
<b>CONCLUSION</b> .....	30
<b>BIBLIOGRAPHIE</b> .....	31

# **PREMIER CHAPITRE : Présentation de l'ONEE/BRANCHE EAU et le procédé de traitement de l'eau**

## **I. Généralités**

L'eau douce est essentielle pour la santé et au maintien des écosystèmes qui fournissent notre alimentation ainsi que d'autres biens et services essentiels, environ 2,5% de l'eau présente sur terre est de l'eau douce, en bonne partie inaccessible.

La disponibilité de cette petite partie d'eau (dans les cours d'eau, les lacs et le sous-sol) est de plus en plus menacée par l'utilisation des terres, la déforestation, les changements climatiques et la consommation accrue d'eau douce en raison de la croissance démographique et du développement de l'industrie. En outre, la qualité de cette eau est menacée par l'augmentation de la pollution, en particulier due à l'urbanisation et à l'agriculture intensive.

La qualité de l'eau de boisson suscite des inquiétudes pour la santé humaine dans des pays développés ou en développement partout dans le monde. Les risques pour la santé sont liés à la présence d'agents infectieux, de produits chimiques toxiques ou encore à des dangers de nature radiologique.

Les maladies infectieuses d'origine hydrique font jusqu'à 3.2 millions de morts par an, ce qui représente environ 6% des décès dans le monde.

Selon l'OMS chaque année, une bonne gestion de l'eau permettrait d'éviter.

- 1.4 million de décès d'enfants par diarrhée
- 500 000 Décès par paludisme
- 860 000 décès d'enfant par malnutrition ....

Pour cela il est indispensable d'avoir des stations de traitement de l'eau partout dans le monde pour la production de l'eau potable accessible par tous les individus.

Ce stage a été effectué à la station de traitement de l'eau de fleuve Sebou, dont l'objectif est de connaître les étapes de traitement de l'eau potable ainsi que les différents analyses effectuées afin, de contrôler la potabilité de cette eau traitée pour qu'elle soit dans les normes de qualité

Le travail de ce stage comporte trois étapes :

- Description de la station du prétraitement et du traitement de l'eau d'Oued Sebou ;

- Présentation de quelques méthodes d'analyses de l'eau effectuées au sein du laboratoire ;
- validation des Méthodes dureté totale (TH) et dureté calcique ( $\text{Ca}^{2+}$ )

## II. Présentation générale de l'O. N.E.E-Branche Eau

### 1) Historique :

Créé en 1929 par Dahir sous le nom de REIP (Régie d'Exploitation Installation et Planification), REP (Régie d'Exploitation et Planification), sous le nom de l'ONEP en 1972, et en fin sous le nom de l'ONEE/BO en 2012.

L'Office National de l'Electricité et de l'Eau potable (ONEE) a été créé le 24/04/2012 suite au regroupement de l'office National de l'Electricité (ONE) et l'Office National de l'Eau Potable(ONEP).

La branche Eau de l'ONEE est un acteur principal du secteur de l'eau potable et de l'assainissement au Maroc, il assure la planification, la production et la distribution des ressources hydriques du pays.

### 2) Principales missions de l'Office dans le domaine de l'eau

- ✓ Planification de l'approvisionnement en eau potable (AEP) à l'échelle nationale ;
- ✓ Production de l'eau potable ;
- ✓ Distribution de l'eau potable pour le compte des collectivités locales ;
- ✓ Gestion de l'assainissement liquide pour le compte des collectivités locale ;
- ✓ Contrôle de la qualité des eaux.

#### 2.1. Description de lieu de stage :

Le complexe de production Sebou est constitué de quatre stations :

- ✓ Station de prétraitement ;
- ✓ Station de pompage d'eau brute de l'Oued Sebou ;
- ✓ Station de traitement ;
- ✓ Station de pompage d'eau traitée Ain Nokbi.

#### 2.2. laboratoire régional de Fès :

Le laboratoire est situé dans la station de traitement est doté d'un équipement moderne qui lui permet de procéder à la détermination de plusieurs paramètres, il est constitué de :

- Une salle pour les analyses physico-chimiques ;
- Une salle pour la spectrométrie d'absorption moléculaire et Chromatographie en phase gazeuse ;
- Une salle pour les analyses des paramètres par spectrométrie d'absorption atomique ;
- Une salle pour les analyses bactériologiques ;
- Une salle de lavage et de stérilisation des matériels utilisés

### III. Procédés de traitements de l'Eau

#### 1) STATION DE PRETRAITEMENT :

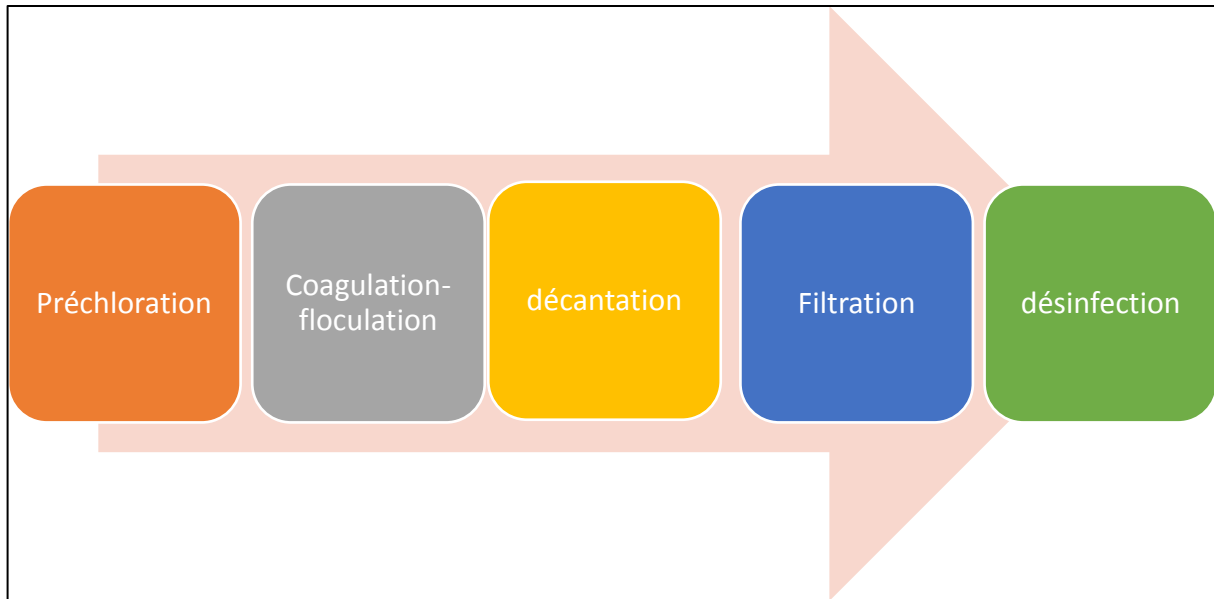
Elle est située près de l'Oued Sebou à 2,5 Km de la station de traitement .Elle est mise en service quand le taux des matières en suspension « M.E.S » est compris entre 2 g/l et 50 g/l. Elle est constituée de :

- Une prise d'eau équipée de trois (3) grilles et un dégrilleur ;
- Une station de relevage équipée de trois (3) vis d'Archimède ;
- Deux (2) dessableurs ;
- Un (1) répartiteur mélangeur ;
- Trois (3) débourbeurs.

#### 2) STATION DE TRAITEMENT

Le traitement d'eau brute dépend de sa qualité, qui 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 brusque ou trop importante oblige la station de s'arrêter momentanément (périodes des crues).

Le traitement classique et complet d'une eau s'effectue en plusieurs étapes : (Fig.1)



**Figure 1** : les différentes étapes de traitement de l'eau.

### 2.1. Pré-chloration :

La première étape du traitement est constituée par une pré-chloration de l'eau brute et le produit généralement utilisé est le chlore  $\text{Cl}_2$ . Cette étape répond à de nombreux objectifs :

- Une oxydation des minéraux tels que : le Fer et le Manganèse ;
- Une décoloration de l'eau ;
- Détruire les matières organiques. (Améliorer le goût et l'odeur de l'eau) ;
- Détruire les micro-organismes
- inhiber la croissance algale par élimination des éléments nutritifs, azote et phosphore.

.v

### 2.2. Coagulation floculation :

La coagulation-floculation est un procédé de traitement physico-chimique utilisé pour le traitement de potabilisation d'eau brute (généralement superficielle). Son principe repose sur la difficulté que certaines particules n'arrivent pas à se décarter naturellement : Les colloïdes.

### 2.3. Décantation :

La décantation est une opération effectuée dans un décanteur, elle a pour objectif l'élimination des floes déjà formés pendant l'étape de coagulation-floculation et d'obtenir une eau clarifiée appelée l'eau décantée. (Fig.2) Celle-ci est ensuite collectée par des conduites perforées vers les goulottes qui alimentent les filtres.





**Figure 2** : décanteur

#### 2.4. Filtration :

Elle a pour but d'éliminer les dernières matières en suspension qui n'ont pas décantés, pour cela on utilise un système de filtre à sable d'une hauteur de 1 mètre près par lesquels passe l'eau et se débarrasse des floccs non éliminés par la décantation, De manière à obtenir une turbidité de l'eau inférieure à 0,5 NTU (Unité de Turbidité Néphélométrie). (Fig. 4)



**Figure 4** : image du bassin de filtration

#### 2.5. Désinfection :

Les eaux destinées à la consommation humaine doivent, ne pas contenir un nombre ou une concentration de microorganisme, de parasite ou de toute autre substance constituant un danger potentiel pour la santé des personnes.

### 2.5.1. Types de désinfection :

- désinfection physico chimique ; chlore, bioxyde de chlore.
- traitements par l'ozone.
- désinfection physique : UV

### 2.5.2. Paramètre microbiologique :

Escherichia coli =0/100ml

Entérocoque =0/100ml

Voir annexe (NM.03.7.001)

Le désinfectant utilisé à la station de traitement est le Chlore gazeux stockés dans des tanks de 950kg. Pour que la désinfection par le Chlore soit efficace il faut que l'eau qui arrive au stade de la désinfection ait un pH compris entre 6.8 et 7.4.

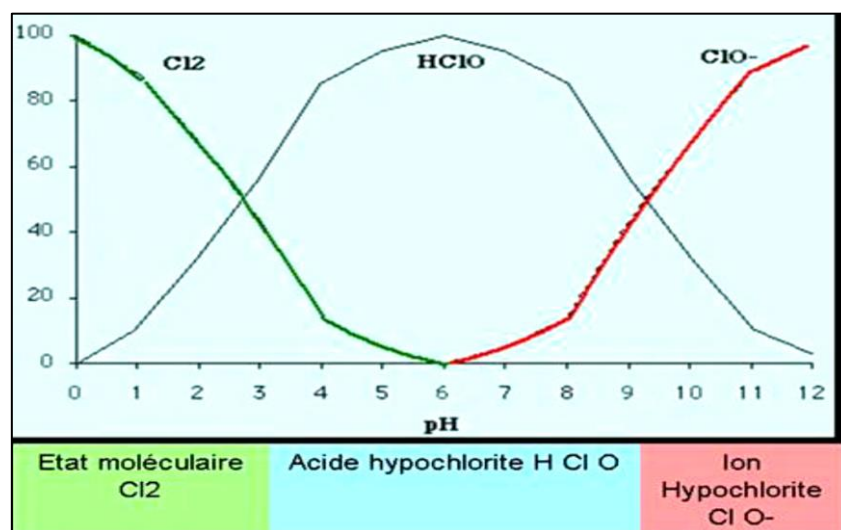
La proportion des trois formes dépend de la Température, de la turbidité, mais surtout du pH.

Les trois formes du Chlore

- Le chlore moléculaire :  $\text{Cl}_2$
- L'acide hypochloreux :  $\text{HOCl}$
- L'ion hypochlorite :  $\text{OCl}^-$

D'après la courbe on constate que : (Fig.5)

- ❖ L'acide hypochloreux ( $\text{HOCl}$ ) est beaucoup plus désinfectant que l'on ion hypochlorite  $\text{OCl}^-$  ; intérêt d'être à un  $\text{pH} < 7$  pour atteindre une meilleur élimination de tout substance indésirable et pour oxyder les micro-organismes présents dans l'eau
- ❖ L'acide hypochloreux et l'ion hypochlorite forment le chlore libre.



**Figure 5** : variation des trois formes de Chlore en fonction du pH

## DEUXIEME CHAPITRE : les analyses physico-chimique et bactériologique

### I. Les analyses bactériologiques

L'objectif de l'analyse bactériologique d'une eau n'est pas d'effectuer un inventaire de toutes les espèces présentes, mais de rechercher soit celle qui est susceptible d'être pathogène, soit celles qui sont indicatrices de contamination fécales. »

Le type d'analyses bactériologique dépend de la nature de l'eau à analyser : eau brute ou eau traité.

#### 1) Méthodes d'analyses bactériologiques des eaux :

Dans l'analyse bactériologique des eaux de boisson, on recherche actuellement un certain nombre de bactéries dont l'existence dans l'eau peut être considérée comme indice d'une pollution fécale.

Les microorganismes témoins de contamination fécale les plus représentatifs sont :

- ✚ **Les coliformes totaux.**
- ✚ **Les coliformes fécaux.**
- ✚ **Les streptocoques fécaux.**

Un jugement sur la qualité bactériologique d'une eau ne peut être porté une fois pour toute, à la suite d'une analyse initiale ; il doit au contraire dépendre d'une surveillance analytique qui doit comporter une fréquence souvent importante d'examens. Les méthodes d'analyse et du dénombrement des indicateurs de contamination de l'eau sont :

##### 1.1. La méthode de la membrane filtrante :

C'est la technique la plus utilisée au laboratoire, elle est applicable à toutes Les eaux et en particulier à celles ne contenant qu'une faible quantité de matière en suspension et un nombre relativement faible de germes (eaux traitées).

##### 1.2. La méthode du nombre la plus probable :

Cette méthode est une évaluation par calcul statistique du nombre le plus probable d'unité infectieuse, d'après répartition de l'inoculum dans un certain nombre de tubes de milieu de culture liquide. Elle est applicable à toutes les eaux et en particulier les eaux brutes, riches en matière en suspension et en nombre élevé de germes.

##### 1. 3 la méthode de l'incorporation en gélose :

La méthode est fréquemment utilisée pour la recherche des bactéries aérobies revivables, elle consiste à mélanger dans une boîte de Pétri 1 ml d'échantillon (ou ses dilution) et un volume de milieu gélosé, fondu et ramené à une température comprise entre 44°C et 37°C.

## II. Les Analyses physico-chimiques

Les analyses physicochimiques sont effectuées quotidiennement sur des prélèvements au niveau de l'eau brute, l'eau décantée, l'eau filtrée ainsi que l'eau traitée.

Les analyses pratiquées sont les suivantes :

- L'analyse physique consiste à mesurer la température, la turbidité, le pH et la conductivité.
- L'analyse chimique consiste à mesurer le TA, TAC, dureté de l'eau, le chlore résiduel...

### 1) Echantillonnage

Le prélèvement d'un échantillon d'eau est une opération délicate à laquelle le plus grand soin doit être apporté, il conditionne les résultats analytiques et l'interprétation qui en sera donné. L'échantillon doit être homogène, représentatif, et obtenu sans modifier les caractéristiques physico-chimiques de l'eau.

### 2) Les techniques d'analyses

Les analyses physico-chimiques font référence à toutes les actions de détermination d'une valeur sur un échantillon, qu'il s'agisse d'analyses, de mesures, d'observations...etc. faites en laboratoire.

Des différentes techniques sont utilisées en se basant sur les paramètres à analyser :

- **Néphélométrie** (la turbidité)

La turbidité traduit la propriété optique responsable de la dispersion et de l'absorption de la lumière plutôt que sa transmission en ligne droite à travers un échantillon.

Le principe est basé sur la comparaison de l'intensité de lumière diffractée par l'échantillon à celle d'un étalon de référence dans les mêmes conditions. Il s'agit donc d'un paramètre lié à la présence des particules en suspension.

- **La potentiométrie** : (pH, fluorure...)

L'électrochimie a donné naissance à plusieurs méthodes électro analytiques qui permettent de faire des mesures quantitatives sur des échantillons variés.

Le principe de cette méthode consiste à mesurer une différence de potentiel entre une électrode de travail et une électrode de référence placées dans une même solution (la loi de Nernst).

- **Spectrométrie d'absorption moléculaire** : (nitrate, nitrite...)

Le principe de cette méthode consiste à éclairer une solution par un faisceau lumineux monochromatique, une fraction de la lumière incidente est absorbée en fonction de l'élément à doser (Beer-Lambert)

- **Volumétrie** : (le calcium, alcalinité, titre hydrotimétrique, détermination de TA et TAC)

Le principe consiste à faire entrer en réaction la substance à doser avec le réactif convenablement choisi de concentration connue (solution titrée). La fin de la réaction est mise en évidence par un indicateur coloré ou une variation brusque d'une propriété physique telle que le pH ou le potentiel.

### 2.1 La turbidité :

La turbidité est un paramètre organoleptique et une expression de propriété optique d'une eau à absorber ou à diffuser la lumière. Elle est due à la condition plus ou moins trouble d'une eau, due à la présence de matières fines en suspension.

La mesure de la turbidité se fait à l'aide d'un turbidimètre, elle est exprimée en NTU (Nephelometric Turbidity Unit). Les résultats sont présentés dans le tableau suivant :

Date	Eau brute	Eau décantée	Eau filtrée	Eau traitée
25/04/2017	36	1.51	0.26	0.25
26/04/2017	33.6	1.95	0.50	0.4

- Interprétation des résultats :

D'après ces résultats on constate que la turbidité est :

- $\leq 0.5$  NTU pour l'eau traitée qui reflète l'efficacité de traitement effectuée ;
- $\leq 0.5$  NTU pour l'eau filtrée si non les filtres doivent subir un lavage ;
- $\leq 5$  NTU pour l'eau décantée si non les décanteurs doivent être purgés.

### 2.2 Potentiel hydrogène pH :

Le pH, qui est une indication de la tendance de l'eau à être acide ou alcaline, est déterminé par mesure potentiométrique à l'aide d'une électrode de verre (pH-mètre) qui permet de déterminer l'activité des ions hydrogènes présents dans l'eau.

Date	Eau brute	Eau décantée	Eau filtrée	Eau traité
2/05/2017	8.20	7.38	7.40	7.47
3/05/2016	8.22	7.47	7.42	7.67
<b>VMA</b>		$6.5 < \text{pH} < 8.5$		

- Interprétation des résultats :

On constate qu'il y a un rabattement du PH entre l'eau brute et eau traitée ceci est dû au chlore et au sulfate d'aluminium injecté pendant les étapes du pré chloration, coagulation-floculation et désinfection.

### 2.3. Température :

La mesure de la température doit être faite sur place au moment de prélèvement à l'aide soit d'un thermomètre soit d'une sonde. Les appareils de mesure de la conductivité ou du pH possèdent généralement une sonde de température intégrée. La température agit sur la conductivité et le pH, elle influe sur la densité, la viscosité, la solubilité des gaz, les réactions chimiques...

### 2.4 Titre alcalimétrique et titre alcalimétrique complet :

- Définition :

Ces deux valeurs permettent de connaître les concentrations en bicarbonates, carbonates et éventuellement en hydroxydes (bases fortes) contenues dans l'eau :

-Le titre alcalimétrique (TA) d'une eau permet de connaître sa concentration en ions carbonates ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) et en ions hydroxydes ( $\text{OH}^-$ ).

-Le titre alcalimétrique complet (TAC) d'une eau, on additionne le taux d'ions hydrogencarbonates ( $\text{HCO}_3^-$ ). c -à-d neutralisation de toutes les espèces basiques présentes.

- Mode opératoire pour déterminée le TA :

Prélever 100ml d'échantillon et le mettre dans un erlenmeyer de 250ml, ajouter 2 gouttes de phénolphtaléine, agiter, si aucune coloration rose ne se développe le (TA) est nulle (c'est en général le cas pour les eaux naturelles dont le  $\text{pH} < 8.3$ ). si une coloration rose est obtenue, titrer avec de l'acide chlorhydrique ( $\text{HCl}$ ) 0.1N jusqu'à la disparition de la couleur rose. Soit  $V_1$  le volume versé.

- Calcul et expression des résultats TA (en méq/l) :

$$\text{TA} = [\text{OH}^-] + 1/2 [\text{CO}_3^{2-}]$$

- Mode opératoire pour déterminée le TAC

Ajouter 2 gouttes de solution hélianthine à la solution sur laquelle a été déterminée le (TA). continuer à titrer avec la solution d'acide chlorhydrique jusqu' au changement de couleur du jaune au jaune orangé.

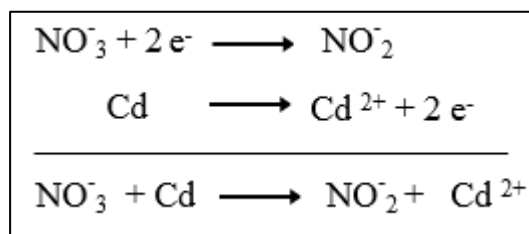
- Calcul et expression des résultats TAC (en méq/l) :

$$\text{TAC} = [\text{OH}^-] + [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{HCO}_3^-]$$

## 2.5 Les nitrates :

- Principe :

Les nitrates sont quantitativement réduits en nitrites par le cadmium (Cd) recouvert du cuivre (Cu) selon la réaction suivante :



Les nitrites ainsi produits forment avec l' amino-4-benzene Sulfonamide un composé diazoïque, qui une fois couple avec le NED donne un complexe rose susceptible d'un dosage colorimétrique à la longueur d'onde de 540nm.

NED = solution de dichlorohydrate de N - (naphtyle 1 diamine 1,2 éthane).

- Expression des résultats :

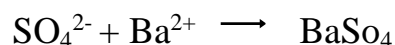
Après avoir préparé la solution susceptible d'être dosé par spectrophotométrie d'absorption moléculaire. En traçant la courbe de l'absorbance en fonction de la concentration de nitrate.

NB : La valeur maximale admissible (VMA) pour les nitrites est de l'ordre 50mg/L.

## 2.6. Détermination des sulfates :

- Principe :

Les ions sulfates  $\text{SO}_4^{2-}$  sont précipités dans l'acide chlorhydrique (HCl) en présence de Chlorure de baryum ( $\text{BaCl}_2$ ) en excès, de manière à formés des cristaux de sulfate de baryum de taille uniforme, selon la réaction suivante :



La quantité de la suspension du sulfate de baryum est mesurée par le turbidimètre à une longueur d'onde  $\lambda = 546 \text{ nm}$ .

- Expression des résultats :

La détermination des sulfates dans eau par la mesure de turbidité se fait On se basant sur le résultat de la mesure par turbidimètre, on tracer la courbe d'étalonnage et en déduire par la suite les concentrations des échantillons.

NB : La valeur maximale admissible (VMA) pour le sulfate dans l'eau d'alimentation est 400mg/L.

### 3) Demande en chlore

#### 3.1. Définition :

Le but est de déterminer la quantité optimale du chlore qu'il faut injecter au pré chloration de l'eau brute dans le but de :

- limiter La prolifération des bactéries et des algues ;
- Enlever les odeurs et contrôle la croissance biologique partout dans le système de traitement ;
- oxyder aussi le fer, le manganèse et /ou le sulfure d'hydrogène présents lors du processus de sédimentation.

Remarque : Tout d'abord, on détermine la concentration du chlore présent dans l'eau de javel

#### 3.2. Mode opératoire :

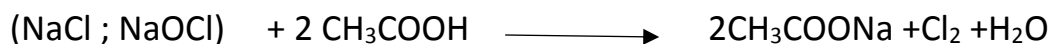
-Dans un erlenmeyer, on introduit :

- 1 ml de l'eau de javel (NaOCl, NaCl) ;
- 10 ml de solution d'iodure de potassium (KI à 10%) ; on obtient une coloration brune caractéristique de l'iode(I<sub>2</sub>) ;
- 10 ml de solution d'acide acétique (CH<sub>3</sub>COOH) 9N ;

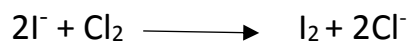
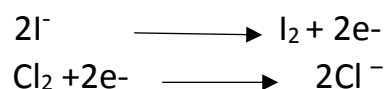
-Enfin, on titre par une solution de thiosulfate de sodium Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (N/10) jusqu'à décoloration.

#### 3.3. Interprétation :

En milieu acide (CH<sub>3</sub>COOH) l'eau de javel (NaCl ; NaOCl) est décomposé en libérant le clore (Cl<sub>2</sub>) selon la réaction suivante :

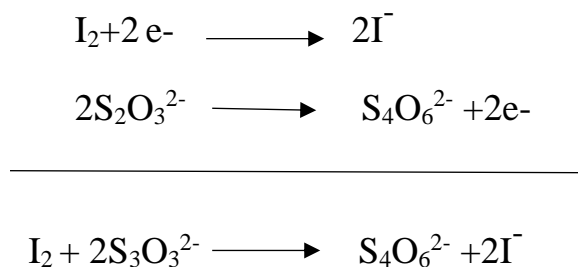


Le (Cl<sub>2</sub>) réagi avec (KI) et libère l'iode (I<sub>2</sub>) qui se caractérise par une coloration brune selon la reaction suivante :





On titre avec le thiosulfate de sodium  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  (N/10) qui réduit l'iode  $\text{I}_2$  en  $\text{I}^-$  ce qui explique la disparition de la couleur brune selon la réaction suivante :



### 3.4 Expression des résultats :

Le titre de l'eau de javel est donné par la relation :

$$[\text{Cl}_2] = \text{Tb} \times 3.55 \text{ (g/l)}$$

(Avec : Tb = le volume (ml) de thiosulfate de sodium (N/10) au point d'équivalence).

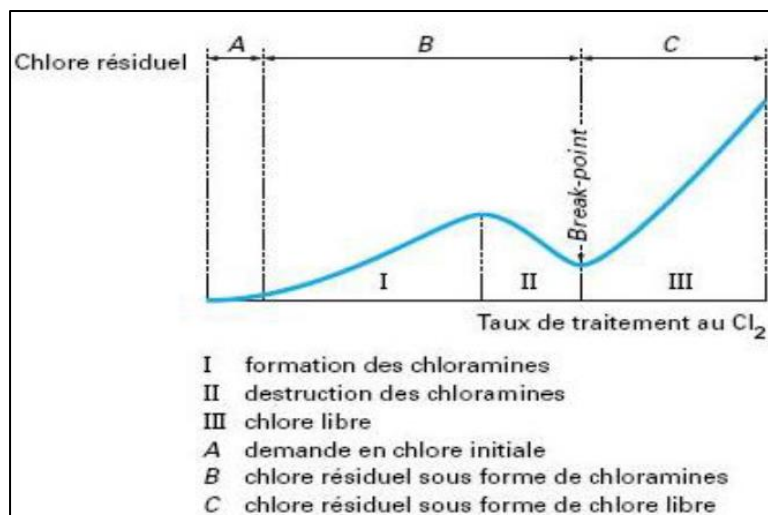
Pour déterminer le (break point) on procède de la façon suivante :

- Après avoir déterminé la concentration du chlore dans l'eau de javel on prépare une solution de l'eau de javel de concentration (0.1g/l).
- On prend 12 flacons de verre où on introduit 100 ml d'eau à analyser puis on ajoute des quantités de chlore croissante comme le montre le tableau suivant :

Echantillon	Chlore injecté en (mg)
1	0.5
2	1
3	1.5
4	2
5	2.5
6	3
7	3.5
8	4

On laisse les flacons à l'obscurité pendant 30 minutes (temps de contact) après les avoir bouchés et agités. Après 30 minutes on dose le chlore résiduel avec un comparateur par introduction de réactifs colorimétriques (DPD : Diéthyle-para-Phenylène Diamine).

On trace la courbe du chlore résiduel en fonction du chlore injecté : (Fig.6)



**Figure 6** : courbe de détermination break point.

### 3.5 Interprétation de la courbe :

- Dans une première étape a lieu l'oxydation de substances réductrices, spécialement inorganiques : Fe<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, H<sub>2</sub>S, ... Tout l'hypochlorite qu'on ajoute est consommé, ceci fait qu'il n'y ait pas de chlore disponible.
- Quand ces substances ont été détruites, il commencerait une étape dans laquelle se formeraient les composés chlorés, principalement les chloramines, qui agiraient comme chlore résiduel, ce qui donnerait un certain caractère désinfectant au système.
- Quand tout l'ammoniac et les amines organiques ont réagi au chlore, après le sommet de la courbe, il commence une étape de destruction de ces composés chlorés formés
- Dans l'étape antérieure. Encore qu'on y ajoute du chlore, il n'y a pas un accroissement de la quantité de chlore disponible, bien au contraire on observe une diminution, car l'on consomme tant le chlore résiduel qui avait été formé, comme l'hypochlorite ajouté.

Le *Break point* est un point de changement de l'allure de la courbe appelé point critique, il est atteint lorsque tous les chloramines sont détruite. Au-delà de ce point, le chlore ajouté est du chlore libre efficace pour la désinfection et qui croit à la même allure que les doses de chlore appliquées

### 3.6 Essai de coagulation- floculation (Jar-Test) :

Cette méthode nous permet de déterminer les doses optimales de chaque réactif à ajouter dans l'eau pour sa clarification.

Le procédé consiste à suivre les étapes suivantes :

- Pré chloration par le chlore au Break-point/la demande en chlore ;

- l'ajout d'un coagulant : La détermination de la concentration du coagulant est un paramètre essentiel pour la déstabilisation des colloïdes. Il faut d'abord préciser la concentration optimale du coagulant ( $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ) qui donne la meilleure élimination des matières en suspension.
- Amélioration de l'essai par l'utilisation d'un flocculant : A pour but de favoriser, à l'aide de l'ajout d'un polymère, les contacts entre les particules déstabilisées. Ces particules s'agglutinent pour former un floc qu'on pourra être facilement éliminé par décantation

## TROISIEME CHAPITRE : validation des méthodes calcium et titre hydrotimétrique par titrimétrie

### I. Introduction

Il existe plusieurs définition et façon pour calculer les différents paramètres liés à la validation d'une méthode. à l'intérieur du suivie de la qualité des activités de laboratoire, il devient essentiel d'uniformiser ces définitions ainsi que les méthodes de calcul utilisées.

### II. Les différents paramètres de validation

La validation d'une méthode d'analyse entraine la détermination de plusieurs paramètres :

- La limite de détection ;
- La limite de quantification ;
- Fidélité (réplicabilité, répétabilité, reproductivité) ;
- Justesse.

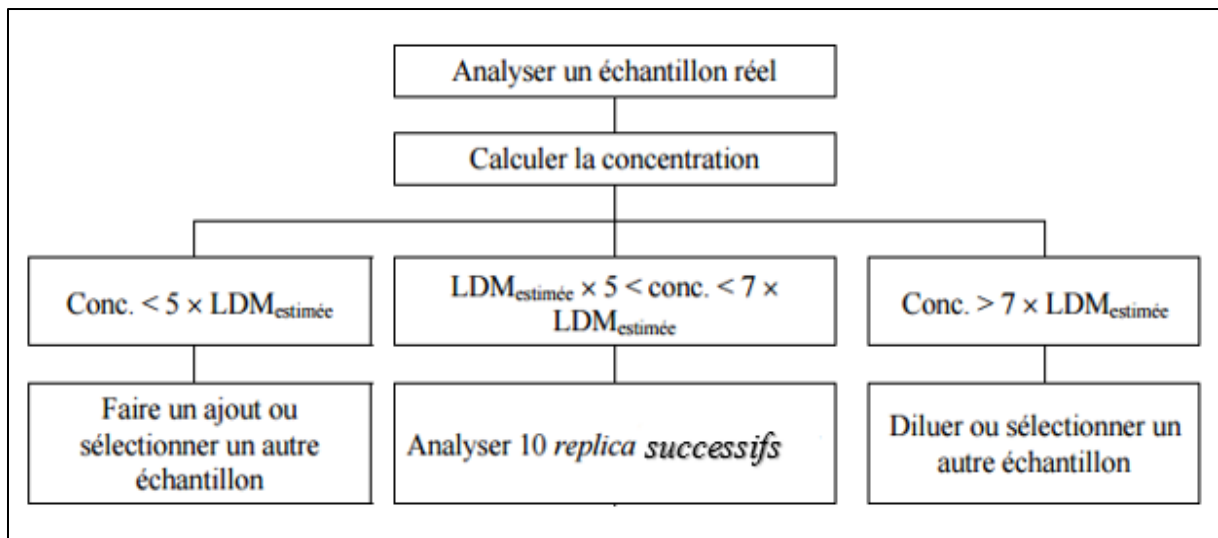
#### 1) Limite de détection d'une méthode (LDM) :

La limite de détection d'une méthode est la plus basse concentration pour un composé analysé dans une matrice réelle qui, lorsqu'il subit toutes les étapes d'une méthode complète, incluant les extractions chimiques et le prétraitement, produit un signal détectable avec une fiabilité définie statistiquement différent de celui produit par un « blanc » dans les mêmes conditions.

La détermination de la LDM s'effectue selon les étapes suivantes :

##### 1.1. Estimation de la LDM

A partir de la limite de détection estimée (LDM estimée), on procède aux étapes suivantes : (Fig.7)



**Figure 7** : l'estimation de la LDM

### 1.2. Calcul de ratio de conformité

Le calcul du ratio de conformité nous permet de déterminer la validité d'une démarche pour l'établissement d'une limite de détection.

Pour déterminer le ratio de conformité de la LDM suivre les étapes suivantes :

- Calculer la moyenne des données :  $\bar{x}$
- Calculer l'écart type  $s$
- Calculer  $LDM = 3s$
- Calculer le ratio.

$$R = \frac{\bar{x}}{LDM_{calculée}} = \frac{\bar{x}}{3s}$$

(Une concentration est dite adéquate si le ratio est compris entre 4 et 10)

### 2) Limite de quantification d'une méthode (LQM)

La limite de quantification d'une méthode est la concentration minimale qui peut être quantifiés à l'aide d'une méthode d'analyse avec une fiabilité définie :

$$LQM = 10*s$$

LQM : limite de quantification d'une méthode.

$s$  : écart type.

### 3) Fidélité

La fidélité à un niveau donnée correspond à l'étroitesse de l'accord entre les résultats obtenu 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.

#### 3.1. Réplicabilité

Elle exprime **la Fidélité** dans les conditions suivantes :

L'analyse de même échantillon soumis à essai dans le même laboratoire effectué par le même analyste, même appareil, même jour. La valeur sera déterminée à partir de l'équation suivante :

$$\frac{t_{(0,975; n-1)} \times s_1}{\sqrt{n}}$$

Avec :

- $s_1$  : écart type d'une série de mesures se référant à la réplicabilité
- $t_{(0,975; n-1)}$  : est le t de student déterminé à partir de la table de student pour un niveau de confiance de 95%(niveau de risque 5%).voir annexe( 1)

#### 3.2. Répétabilité

Elle exprime **la Fidélité** dont au moins l'un de paramètres suivants et différent : l'analyste, l'appareil, le jour.

Statistiquement parlant Comme toute fidélité, elle est mesurée par la variance ou l'écart type de la série de mesures

$$\frac{t_{(0,975; n-1)} \times s_2}{\sqrt{n}}$$

Avec :

- $s_2$  : écart type d'une série de mesures se référant à la répétabilité.
- $T_{(0,975; n-1)}$  : est le t de student déterminé à partir de la table de student pour un niveau de confiance de 95% (niveau de risque 5%).voir annexe (I)

#### 3.3. Méthode de calcul de la réplicabilité, la répétabilité

Les trois termes précédant se rapportant à la fidélité s'expriment à l'aide d'un intervalle de confiance à une concentration donné, en fonction de l'écart type ( $s_{(n)}$ ), à un niveau de confiance spécifié et pour un nombre donné de déterminations (n=10 *réplicas*). Le niveau de confiance habituellement retenue est de 95%.

L'intervalle de confiance bilatéral de la moyenne arithmétique d'une série de mesures à un niveau de confiance de 95 % est défini par la double inégalité suivante :

$$\bar{x} \pm \frac{t_{(0,975; n-1)} \times S}{\sqrt{n}}$$

Pour  $n < 30$ , il faut se référer à une table statistique de la distribution de Student pour connaître la valeur de  $t_{(0,975; n-1)}$  correspondant à la probabilité au dépassement bilatéral (voir Annexe I).

#### 4) Justesse

La justesse à un niveau donné correspond à l'étroitesse de l'accord entre la valeur certifiée par un organisme reconnu et le résultat moyen qui serait obtenu ( $n=10$  replicas).

La justesse est évaluée avec des données obtenues lors de l'analyse d'un **matériau de référence** :

$$\text{justesse}(\%) = |\text{Erreur relative}|$$

$$\text{Erreur relative}(\%) = (V_0 - V_s) / V_s$$

Avec :  $V_0$  : moyenne de valeurs observées ;

$V_s$  : valeur suggérée.

### III. Détermination du titre hydrotimétrique par de titrimétrie

#### 1) Introduction

Le calcium (Ca) et le magnésium (Mg) sont des éléments que l'on retrouve abondamment dans le sol et la roche ils sont essentiels à la santé de l'être humain.

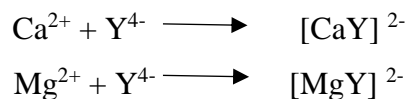
En ce qui concerne l'eau souterraine, la source la plus fréquente de calcium et de magnésium est l'érosion des roches.

- Le calcium présent dans l'eau potable peut avoir des effets bénéfiques pour la santé, mais à des concentrations très élevés il peut avoir des inconvénients comme l'entartrage des conduites d'eau.
- Le magnésium présent dans l'eau peut avoir un effet laxatif et peut modifier son goût.

#### 2) Analyse de Titre hydrotimétrique :

##### 2.1 Principe :

La dureté totale ou titre hydrotimétrique (TH) d'une eau est la concentration totale en ion calcium, magnésium présents dans l'eau. Le calcium et le magnésium présents dans l'eau sont complexes par L'Ethylène.Diamine.Tétraacétique par une liaison électrostatique. A est noté par commodité  $H_4Y$ .



## 2.2. Préparation des réactifs et des étalons

### 2.2.1. Liste des étalons et réactifs

- **Solution tampon TH** : dissoudre 54g de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  dans 250ml d'eau distillée, ajouter 350 ml d'ammoniaque concentré et compléter à 1000ml avec l'eau distillée. Cette solution se conserve pendant 6 mois.
- **Indicateur Noir Eriochrome T** : broyer 100g de  $\text{NaCl}$  jusqu'à obtenir une poudre fine, puis y ajouter 1g de Noir Eriochrome T, et broyer jusqu'à obtention d'une poudre fine homogène.
- **Solution de complexons III 0.1M (EDTA)** : introduire 0.1 mol d'IDRANAL III dans 1000ml d'eau distillée. Cette solution se conserve pendant 6 mois.
- **Solution de soude 2mol/l** : dissoudre 80g de  $\text{NaOH}$  dans 1000ml d'eau distillée. Cette solution se conserve pendant 6 mois.
- **Acide calcane carboxylique (HSN)** : mélanger 0.2g d'acide calcane carboxylique et 100g de  $\text{NaCl}$ .
- **Solution étalon mère de contrôle MR de 200meq/l :**  
Sécher à  $105^\circ\text{C}$  environ 15g de carbonate de calcium ( $\text{CaCO}_3$ ) pendant 2 heures.  
Laisser refroidir dans un dessiccateur.  
Dissoudre dans une fiole jaugée de 1000 ml, le plus précisément possible 10 g carbonate de calcium dans environ 800 ml d'eau distillée. Ajouter 10 ml environ de l'acide chlorhydrique ( $\text{HCl}$ ) jusqu'à la dissolution complète. Mélanger puis compléter au trait de jauge avec de l'eau distillée.  
Cette solution peut être conservée dans un flacon en verre entre  $2^\circ\text{C}$  et  $10^\circ\text{C}$  pendant 6 mois.
- **Solution étalon contrôle MR de 4meq/l :**  
Dans une fiole jaugée de 100 ml, introduire à l'aide d'une pipette, 2 ml de la solution-étalon TH 200 méq/L dans environ 80 ml d'eau et compléter au trait de jauge avec de l'eau distillée.  
Cette solution est préparée le jour même de son utilisation.



➤ **Solution étalon contrôle MR de 40mg/l en calcium :**

Dans une fiole jaugée de 100 ml, introduire à l'aide d'une pipette, 1.0 ml de la solution-étalon TH 200 méq/L dans environ 80 ml d'eau et compléter au trait de jauge avec de l'eau distillée. Cette solution est préparée le jour même de son utilisation.

## 2.3. Méthode et résultats

### 2.3.1. Protocole analytique

Procéder de la même manière pour les blancs, les contrôles et les échantillons d'eaux.

- Prélever l'échantillon dans une fiole ou éprouvette de 100ml et transférer dans un erlenmeyer ;
- Ajouter à l'aide d'une pipette 5 ml de la solution tampon,  $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$  agiter ;
- Ajouter une petite spatule d'indicateur de Noir Eriochrome (coloration rouge) ;
- Titrer immédiatement après l'ajout de l'indicateur au moyen de la solution complexométrique 0.02 M jusqu'au virage du rouge au bleu.

### 2.3.2. Expression des résultats

On a trouvé pour l'échantillon (source 2) :  $T_b = 12.2\text{ml}$ .

Donc pour la dureté totale on a :

$$[\text{TH}] = T_b * 0.4$$

Donc :

$$[\text{TH}] = 12.2 * 0.4$$

$$[\text{TH}] = 4.88 \text{ méq/l}$$

## 2.4. Validation de la méthode

### 2.4.1. Limite de détection

La détermination de la LDM s'effectue selon les étapes suivantes :

#### ❖ L'estimation de la LDM

Cette estimation nous aide à connaître si on va faire une fortification en élément à doser ou bien une dilution d'échantillon :

On a estimé que la LDM = 0.04 méq/l

Après la dilution de 1/20 la valeur de  $[\text{TH}] = 0.24 \text{ méq/l}$

Donc :  $5 \text{ LDM} < [\text{TH}] = 0.24 < 7 \text{ LDM}$

On fait l'analyse de 10 réplicas d'une même série d'analyse.

❖ **L'établissement de la LDM :**

Après une dilution de (1/20) d'échantillon (source 2) à analyser, On fait le titrage de 10 réplicas et on calcule la moyenne, écart type puis la limite de détection.

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

**NB** : utilisation d'échantillon de faible concentration est préférable, et une fortification peut être nécessaire.

❖ **L'évaluation du ratio de conformité :**

Le ratio de conformité est exprimé par la relation suivant :

$$R = \frac{\bar{X}}{\text{LDM}}$$

limite de détection de la méthode			
Echantillon : Source 2 dilué au 1/20			
Essai	Date d'analyse	Résultat analytique	Sommaire
1	16/05/2017	0,24	moyenne
2	16/05/2017	0,22	0,24
3	16/05/2017	0,26	dév.std
4	16/05/2017	0,24	0,015
5	16/05/2017	0,22	LDM
6	16/05/2017	0,24	0,04
7	16/05/2017	0,24	ratio
8	16/05/2017	0,26	5
9	16/05/2017	0,22	LQM
10	16/05/2017	0,24	0,15

**Tableau 1** : limite de détection

Après calcul on trouve que la LDM estimée est bien celle calculée.

Comme  $4 < R < 10$  donc la concentration choisie est adéquate

### 2.4.2. Réplicabilité

La limite de Réplicabilité (r) peut être calculée à partir de l'écart type de Réplicabilité (Sr). Dix mesures sont effectuées sous les conditions de répétabilité, les résultats sont représentés dans le tableau ci- dessous (tableau 3) :

#### **Limite de Réplicabilité (Lr) :**

Cette limite se calcule selon la relation suivante :

$$\text{On sait que : } Lr = 2 \times \sqrt{2} \times Sr \quad Lr = 2 \times \sqrt{2} \times 0.008 = 0.022$$

$$\text{Limite supérieure} = \text{valeur moyenne} + Lr = 0.24 + 0.022 = 0.26$$

$$\text{Limite inférieure} = \text{valeur moyenne} - Lr = 0.24 - 0.022 = 0.21$$

Coefficient de variation de réplicabilité

$$CV = \text{écart-type} / \text{Moyenne}$$

$$CV = 0.008 / 0.24 * 100 = 3.3\%$$

		Réplicabilité		
Échantillon :		Source 2 dilué au 1/20		
Essai	Date d'analyse	Résultat analytique	Sommaire	
1	16/05/2017	0,24	moyenne	
2	16/05/2017	0,22	0,24	
3	16/05/2017	0,24	dév.std	
4	16/05/2017	0,24	0,008	
5	16/05/2017	0,24	Réplicabilité	
6	16/05/2017	0,22	Int.conf.95%	
7	16/05/2017	0,24	0,006	
8	16/05/2017	0,24	± 2.6%	
9	16/05/2017	0,24		
10	16/05/2017	0,24		

**Tableau 2** : réplicabilité

Les résultats de tableau2 montrent que la valeur minimale et maximale de mesure sont respectivement 0 .22 et 0 .24 sont incluses entre les intervalles de tolérance de réplicabilité

[0.26- 0.21] ces résultats nous permettent de conclure que la réplicabilité est prouvée

D'une autre, part après avoir calculé le coefficient de variation qui est de 3.3% cette valeur est inférieur à 5% donc on peut conclure que la réplicabilité est atteinte, et que les résultats trouvée sont réplicable .

### 2.4.3. Répétabilité

#### Limite de Répétabilité (Lr) :

Cette limite se calcule selon la relation suivante :

$$\text{On sait que : } Lr = 2 \times \sqrt{2} \times Sr \quad Lr = 2 \times \sqrt{2} \times 0.006 = 0.0169$$

$$\text{Limite supérieure} = \text{valeur moyenne} + Lr = 0.24 + 0.0169 = 0.25$$

$$\text{Limite inférieure} = \text{valeur moyenne} - Lr = 0.24 - 0.0169 = 0.22$$

		Répétabilité	
Echantillon :		Source 2 dilué au 1/20	
Essai	date d'analyse	Résultat analytique	Sommaire
1	16/05/2017	0,24	moyenne
2	17/05/2017	0,24	0,24
3	18/05/2017	0,22	dév.std
4	19/05/2017	0,24	0,006
5	22/05/2017	0,24	Réplicabilité
6	23/05/2017	0,24	Int.conf 95%
7	24/05/2017	0,24	0,005
8	25/05/2017	0,24	±1,9%
9	26/05/2017	0,24	
10	29/05/2017	0,24	

**Tableau 3** : Répétabilité

Les résultats de (tableau3) montrent que la valeur minimale et maximale de mesure sont incluses entre les intervalles de tolérance de répétabilité [0.25- 0.22] ces résultats nous permet de conclure que la répétabilité est prouvée. Et coefficient de corrélation 2.5% inférieur à 5% donc la méthode est répétable.

## 2.5. Justesse

Echantillon (autre source : MR et Echantillon de performance) :

Essai	code de l'échantillon de performance	Résultat analytique en%	Sommaire
1	ECH1	98	Valeur vraie
2	ECH2	98,3	100,0
3	ECH3	98,8	moyenne
4	ECH4	100,8	99,7
5	LMR-0014/16	104	dév.std.
6	LMR-0041/15	98,4	1,86
7	MR1	98	Erreur relative
8	MR2	100	± 0,3
9	MR3	100	
10	MR4	100,7	

**Tableau 4** : justesse

A partir des résultats obtenus (tableau4) on a obtenu une erreur relative non significative de  $\pm 0,3$ . Donc justesse est contrôlée par un matériel de référence préparé et analysé soigneusement et donc sa concentration est déterminée avec précision. La méthode est juste

### 3) Analyse de la dureté calcique :

#### 3.1. Principe

Dosage des ions Calcium avec une solution de sel disodique d'EDTA. L'indicateur colore calcione carboxylique forme un complexe rouge avec le calcium. Lors du dosage, les ions de Calcium réagissent avec l'EDTA, d'abord les ions libres puis ceux qui se combinent avec l'indicateur colore vont virer la couleur du rouge au bleu clair.

#### 3.2. Méthodes et résultats

On procède de la même manière pour les blancs et les échantillons d'eaux

- Prélever l'échantillon dans une fiole ou éprouvette de 100ml et transférer dans un erlenmeyer ;
- Ajouter à l'aide d'une pipette 5 ml de la solution tampon de soude (NaOH), agiter ;
- Ajouter une petite spatule d'indicateur d'acide calcionecarboxylique (coloration rose) ;
- Titrer immédiatement après l'ajout de l'indicateur au moyen de la solution complexométrique 0.02 M jusqu'au virage du rose au bleu royal

- Expression des résultats

On a trouvé pour l'échantillon (source 2) :  $T_b = 7.2$  ml pour 100ml d'échantillon.

Donc pour la dureté calcique on a :

$$[Ca^{2+}] = T_b * 8 \text{ (mg/l)}$$

D'où:  $[Ca^{2+}] = 57.6$  mg/l

#### 3.3 limite de détection :

- **L'estimation de LDM**

Cette estimation nous aide à connaître si on va faire une fortification en élément à doser ou bien une dilution d'échantillon :

On n'a estimé que la LDM = 0.8 mg/l de façon que :

$$5LDM < [Ca^{2+}] < 7 LDM$$

Après titrage de l'échantillon (source 2) on trouve une concentration de 57.6mg /l

Après la dilution de 1/12 on trouve :  $[Ca^{2+}] = 4.8$  mg/l

Donc On fait l'analyse de 10 réplicas d'une même série d'analyse :

### Etablissement da LDM

limite de détection de la méthode			
Echantillon : Source 2 dilué au 1/12			
Essai	Date d'analyse	Résultat analytique	Sommaire
1	16/05/2017	4,8	moyenne
2	16/05/2017	4,8	4,80
3	16/05/2017	4,8	dév.std
4	16/05/2017	5,2	0,267
5	16/05/2017	4,8	LDM
6	16/05/2017	4,4	0,80
7	16/05/2017	4,8	ratio
8	16/05/2017	5,2	6
9	16/05/2017	4,4	LQM
10	16/05/2017	4,8	2,67

**Tableau 5** : limite de détection

On a pour **Le ratio de conformité** :  $4 < R = 6 < 10$  donc la concentration choisie est adéquate.

#### 3.4. Réplicabilité :

##### Limite de Répétabilité (Lr) :

Cette limite se calcule selon la relation suivante :

$$\text{On sait que : } Lr = 2 \times \sqrt{2} \times Sr \quad Lr = 2 \times \sqrt{2} \times 0.20 = 0.56$$

$$\text{Limite supérieure} = \text{valeur moyenne} + Lr = 4.67 + 0.56 = 5.23$$

$$\text{Limite inférieur} = \text{valeur moyenne} - Lr = 4.67 - 0.56 = 4.11$$

Réplicabilité			
Echantillon :	Source 2 dilué au 1/12		
Essai	date d'analyse	Résultat analytique	Sommaire
1	24/05/2017	4,8	moyenne
2	24/05/2017	4,4	4,67
3	24/05/2017	4,8	
4	24/05/2017	4,4	dév.std.
5	24/05/2017	4,8	0,20
6	24/05/2017	4,4	
7	24/05/2017	4,4	réplicabilité
8	24/05/2017	4,8	int.conf 95%
9	24/05/2017	4,8	0,154
10	24/05/2017	4,8	3,3%

**Tableau 6** : réplicabilité

Les résultats de tableau 6 montrent que la valeur minimale et maximale des mesures sont incluses entre les intervalles de tolérance de réplicabilité [5.23- 4.11] ces résultats nous permettent de conclure que la réplicabilité est prouvée. Le coefficient de corrélation est 4.28% inférieur à 5%

### 3.5. Répétabilité

#### Limite de Répétabilité (Lr) :

Cette limite se calcule selon la relation suivante :

$$\text{On sait que : } Lr = 2 \times \sqrt{2} \times Sr \quad Lr = 2 \times \sqrt{2} \times 0.207 = 0.58$$

- ✓ **Limite supérieure** = valeur moyenne + Lr = 4.56+0.58=5.14
- ✓ **Limite inférieur** = valeur moyenne – Lr = 4.56-0.58=3.98



Répétabilité			
Echantillon :	Source 2 dilué au 1/12		
Essai	date d'analyse	Résultat analytique	Sommaire
1	16/05/2017	4,8	moyenne
2	17/05/2017	4,4	4,56
3	18/05/2017	4,4	
4	19/05/2017	4,8	dév.std.
5	22/05/2017	4,8	0,207
6	23/05/2017	4,4	
7	24/05/2017	4,8	réplicabilité
8	25/05/2017	4,4	Int. conf 95%
9	26/05/2017	4,4	0,148 ± 3,2%
10	29/05/2017	4,4	

**Tableau 7** : répétabilité

Les résultats de tableau7 montrent que la valeur minimale et maximale des mesures sont incluses entre les intervalles de tolérance de répétabilité [5.14- 3.98] ces résultats nous permettent de conclure que la répétabilité est prouvée. Le coefficient de corrélation est 4.53% inférieur à 5%

### 3.6. Justesse

Echantillon (autre source) : MR et Echantillon de performance

Essai	code de l'échantillon de performance	Résultat analytique en%	Sommaire
1	ECH1	101,4	Valeur vraie
2	ECH2	98,3	100,0
3	ECH3	98,8	
4	ECH4	100,8	moyenne
5	LMR-0014/16	104	dév.std.
6	LMR-0041/15	98,4	1,94
7	MR1	98	
8	MR2	98	erreur relative
9	MR3	100	± 0,2
10	MR4	100,7	

**Tableau 8** : justesse

Donc la justesse peut être exprimée par un rendement analytique sous forme d'une erreur non significative de  $\pm 0,2$ . Cette méthode est contrôlée par un matériel de référence préparé et analysé soigneusement et donc sa concentration est déterminée avec précision.

## CONCLUSION

L'eau, la ressource vitale de chaque être vivant, doit être protégée contre toute pollution endommageant sa qualité.

Aujourd'hui, la qualité de l'eau nous concerne tous, c'est une exigence de la sante. Faire des analyses physicochimiques pour contrôler cette qualité, nécessite une finesse de travail à cause de sa sensibilité aux facteurs extérieurs. C'est ce que j'ai appris, entre autres, durant ce stage que j'ai effectué au sein du laboratoire de la direction Régionale de l'ONEE-Branche Eau à Fès.

Pendant cette période de stage, j'ai mis en pratique mes connaissances théoriques en matière des contrôles physico-chimiques déjà acquises ainsi que j'ai saisi l'approche réelle du monde de travail et la responsabilité assumée par chaque personnel appartenant au laboratoire. J'ai eu l'occasion aussi de réaliser plusieurs taches pratiques concernant les analyses de contrôle de qualité et la validation de différentes méthodes physico-chimiques.

Cette validation a pour objet d'évaluer l'efficacité des méthodes destinées au contrôle de qualité de l'eau, puisqu'il est obligatoire de maintenir une eau potable répondant aux normes nationales et internationales.

Mon projet de stage était bénéfique puisque j'ai appris de nouvelles connaissances qui ont été enrichies par plusieurs expériences techniques et pratiques qu'on rencontre que dans le domaine de travail.

La validation des méthodes de routine effectuées au sein du laboratoire ont révèlent que les techniques utilisées pour le contrôle de la qualité de l'eau sont pratiquement fiables en raison des résultats obtenus, ce qui garantit une efficacité du système d'analyse.

## BIBLIOGRAPHIE

- Procédure pour la validation, la révision et le développement de méthodes des analyses physico-chimiques 08PQ du laboratoire régional de Fès. 2012
- Protocole pour la validation d'une méthode d'analyse en chimie : Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec. 1987

# LES ANNEXES

## ANNEXE I :

Dans les tableaux, les données seront exprimées selon la forme suivante :

LDM  $3 \times s$	LQM  $10 \times s$	Moyenne arithmétique  $\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n}$
Variance  $s^2 = \frac{\sum d^2}{2K}$	Écart type  $s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (\bar{x} - x_i)^2}{n-1}}$	Écart type à partir de la variance  $s = \sqrt{s^2}$
Sensibilité  $Pente_{(i)} = \frac{y_2 - y_1}{x_2 - x_1}$	Récupération  $Récupération \% = \frac{C_f - C}{C_a} \times 100$	Réplicabilité  $\frac{t_{(0,975; n-1)} \times S_1}{\sqrt{n}}$
Répétabilité  $\frac{t_{(0,975; n-1)} \times S_2}{\sqrt{n}}$	Reproductibilité  $\frac{t_{(0,975; n-1)} \times S_3}{\sqrt{n}}$	Ratio de conformité  $R = \frac{\bar{x}}{LDM_{calculée}} = \frac{\bar{x}}{3 \times s}$
Justesse  Justesse (%) = 100 -   Erreur relative (%)    Erreur relative (%) = $\frac{V_o - V_s}{V_s} \times 100$		

Où s : écart type ;

n : nombre de données sur lesquelles s'appuient les calculs ;

Pente : moyenne des pentes d'un certain nombre (i) de courbes d'étalonnage ;

$\bar{x}$  : moyenne arithmétique de n mesures ;

s<sub>1</sub> : écart type d'une série de mesures se référant à la réplicabilité ;

s<sub>2</sub> : écart type d'une série de mesures se référant à la répétabilité ;

s<sub>3</sub> : écart type d'une série de mesures se référant à la reproductibilité ;

V<sub>o</sub> : moyenne des valeurs observées ;

V<sub>s</sub> : valeur suggérée ;

C<sub>f</sub> : concentration de l'échantillon fortifié ;

ANNEXE II :

VALEUR DU T DE STUDENT POUR UN INTERVALLE BILATÉRAL À UN SEUIL DE  
CONFIANCE À 95 %.

Degré de liberté ( $n-1$ )	$t_{(0,975)}$
1	12,706
2	4,303
3	3,182
4	2,776
5	2,571
6	2,447
7	2,365
8	2,306
9	2,262
10	2,228
11	2,201
12	2,179
13	2,160
14	2,145
15	2,131
16	2,120
17	2,110
18	2,101
19	2,093
20	2,086
25	2,060
30	2,042
40	2,021
60	2,000

### ANNEXE III :

Norme Marocaine relative à la qualité des eaux d'alimentation humaine NM 03.7.001 année 2006 :

Paramètre	Unité	VMA	Technique
Nitrites	mg/L	0.5	UV Visible ou CI
Nitrates	mg/L	50	UV Visible ou CI
Arsenic	mg/L	0.010	AAS ICP
Baryum	mg/L	0.70	AAS ICP
Cadmium	mg/L	0.0030	AAS ICP
Chrome	mg/L	0.050	AAS ICP
Plomb	mg/L	0.010 (>2015) 0.025 (2015)	AAS ICP
Bore	mg/L	0.30	UV Visible ICP
Fluorures	mg/L	1.5	Potentiométrie ou CI

**TABLEAU DE VALIDATION**  
**FO-08PQ/01-01**

Version : 00  
Date : Novembre 2016

Page 1/1

Laboratoire: <b>Regional de fes</b>	Paramètre: <b>Ca</b>	Technique: <b>Titrimetrie</b>
Analyste: <b>OUUGHIRI KHAOULA</b>	Domaine: <b>Eaux traitées et eaux brutes</b>	Méthode utilisée: <b>MOND C 502</b>
	Unité: <b>mg/l</b>	Signal analytique: <b>tombé de burette</b>

**Limite de détection de la méthode**

Echantillon : Source 2 dilution 1/12			
Essai	Date de l'analyse	Résultat analytique	Sommaire
1	16/05/2017	4,80	moyenne
2	16/05/2017	4,80	4,80
3	16/05/2017	4,80	dév. std <sup>1)</sup>
4	16/05/2017	5,20	0,267
5	16/05/2017	4,80	LDM
6	16/05/2017	4,40	<b>0,800</b>
7	16/05/2017	4,80	ratio 2)
8	16/05/2017	5,20	6
9	16/05/2017	4,40	LQM
10	16/05/2017	4,80	<b>2,67</b>

**Réplicabilité**

Echantillon : Source 2 dilution 1/12			
Essai	Date de l'analyse (même jour)	Résultat analytique	Sommaire
1	16/05/2017	4,80	moyenne
2	16/05/2017	4,40	4,67
3	16/05/2017	4,80	
4	16/05/2017	4,40	dév. std.
5	16/05/2017	4,80	0,200
6	16/05/2017	4,40	
7	16/05/2017	4,40	réplicabilité
8	16/05/2017	4,80	Int. conf 95%
9	16/05/2017	4,80	<b>0,154</b>
10	16/05/2017	4,80	

**Sensibilité**

Essai	Date	Plage de concentr.	Pente ou mV/déca	Coefficient de corrélation
1				
2				
3				
Valeur moy. de la pente:				
Date:				
Echantillon		Conc.	Signal observé	

**Répétabilité**

Echantillon : Source 2 dilution 1/12			
Essai	Date d'analyse	Résultat analytique	Sommaire
1	16/05/2017	4,80	moyenne
2	17/05/2017	4,40	4,56
3	18/05/2017	4,40	
4	19/05/2017	4,80	dév. std.
5	22/05/2017	4,80	0,207
6	23/05/2017	4,40	
7	24/05/2017	4,80	répétabilité
8	25/05/2017	4,40	int. conf. 95%
9	26/05/2017	4,40	<b>0,148</b>
10	29/05/2017	4,40	

**Justesse**

Echantillon (autre source) : MR et Echantillons de performance			
Essai	Date de l'analyse ou code de performance	Résultat analytique en µg/l, mg/l ou %	Sommaire
1	ECH1	98	valeur vraie
2	ECH2	98,3	100,0
3	ECH3	98,8	moyenne
4	ECH4	100,8	99,7
5	LMR-0014/16	104	dév. std.
6	LMR-0041/15	98,4	1,86
7	MR1	98	erreur relative
8	MR2	100	
9	MR3	100	+- <b>0,00</b>
10	MR4	100,7	

**Récupération**

Echantillon :		Ajout dosé:		
Essai	Date	Résultat analytique initial	Résultat analytique final	Récup.
1				
2				
3				
		Récupération moyenne:		

1) Déviation standard (écart type) pour un échantillon.

2) Ratio: la moyenne sur la limite de détection

NA: non applicable

3) code de l'appareil: GO



**Chef Service :**

**Signature:**

**Date:**

TABLEAU DE VALIDATION  
FO-08PQ/01-01

Version : 00  
Date : Novembre 2016

Page 1/1

Laboratoire: **Regional de fes**  
Analyste: **OUUGHIRI KHAOULA**

Paramètre: **TH**  
Domaine: **Eaux traitées et eaux brutes**  
Unité: **meq/l**

Technique: **Titrimetrie**  
Méthode utilisée: **MOND C 502**  
Signal analytique: **tombé de burette**

**Limite de détection de la méthode**

Echantillon : Source 2 dilution 1/20			
Essai	Date de l'analyse	Résultat analytique	Sommaire
1	16/05/2017	0,24	moyenne
2	16/05/2017	0,22	0,24
3	16/05/2017	0,26	dév. std <sup>1)</sup>
4	16/05/2017	0,24	0,015
5	16/05/2017	0,22	LDM
6	16/05/2017	0,24	<b>0,044</b>
7	16/05/2017	0,24	ratio 2)
8	16/05/2017	0,26	5
9	16/05/2017	0,22	LQM
10	16/05/2017	0,24	<b>0,15</b>

**Réplicabilité**

Echantillon : Source 2 dilution 1/20			
Essai	Date de l'analyse (même jour)	Résultat analytique	Sommaire
1	16/05/2017	0,24	moyenne
2	16/05/2017	0,22	0,24
3	16/05/2017	0,24	
4	16/05/2017	0,24	dév. std.
5	16/05/2017	0,24	0,008
6	16/05/2017	0,22	
7	16/05/2017	0,24	réplicabilité
8	16/05/2017	0,24	Int. conf 95%
9	16/05/2017	0,24	<b>0,006</b>
10	16/05/2017	0,24	

**Sensibilité**

Essai	Date	Plage de concentr.	Pente ou mV/déca	Coefficient de corrélation
1				
2				
3				
Valeur moy. de la pente:				
Date:				
Echantillon		Conc.	Signal observé	

**Répétabilité**

Echantillon : Source 2 dilution 1/20			
Essai	Date d'analyse	Résultat analytique	Sommaire
1	16/05/2017	0,24	moyenne
2	17/05/2017	0,24	0,24
3	18/05/2017	0,22	
4	19/05/2017	0,24	dév. std.
5	22/05/2017	0,24	0,006
6	23/05/2017	0,24	
7	24/05/2017	0,24	répétabilité
8	25/05/2017	0,24	int. conf. 95%
9	26/05/2017	0,24	<b>0,005</b>
10	29/05/2017	0,24	

**Justesse**

Echantillon (autre source) : MR et Echantillons de performance			
Essai	Date de l'analyse ou code de performance	Résultat analytique en µg/l, mg/l ou %	Sommaire
1	ECH1	98	valeur vraie
2	ECH2	98,3	100,0
3	ECH3	98,8	moyenne
4	ECH4	100,8	99,7
5	LMR-0014/16	104	dév. std.
6	LMR-0041/15	98,4	1,86
7	MR1	98	erreur relative
8	MR2	100	
9	MR3	100	<b>+ - 0,00</b>
10	MR4	100,7	

**Récupération**

Echantillon :		Ajout dosé:		
Essai	Date	Résultat analytique initial	Résultat analytique final	Récup.
1				
2				
3				
		Récupération moyenne:		

1) Déviation standard (écart type) pour un échantillon.

2) Ratio: la moyenne sur la limite de detection

NA: non applicable

3)code de l'appareil: GO



**Chef Service :**

**Signature:**

**Date:**