



Licence Sciences et Techniques (LST)
Technique d'Analyse et Contrôle de Qualité

« TACQ »

PROJET DE FIN D'ETUDES

**Suivi de quelques analyses des eaux souterraines destinées à la
consommation humaine de la ville de Kenitra**

Présenté par :

♦ **BOUZOUADA Ikram**

Encadré par :

♦ **M.EL GHADOUANI Abdeljalil**

♦ **Pr IDRISSI KANDRI Nouredine**

Soutenu Le 07 Juin 2017 devant le jury composé de:

- **Pr IDRISSI KANDRI Nouredine**

- **Pr MISBAHI Houria**

- **Pr EL GHADRAOUI El houssine**

Stage effectué à L'Office national d'Electricité et d'Eau potable

Année Universitaire 2016 / 2017

FACULTE DES SCIENCES ET TECHNIQUES FES

☒ B.P. 2202 – Route d'Imouzzer – FES

☎ Ligne Directe : 212 (0)5 35 61 16 86 – Standard : 212 (0)5 35 60 82 14

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

Sommaire

Introduction générale	1
Présentation de la société.....	2
Partie A : Synthèse bibliographique	
Chapitre I : Généralités sue l'eau.....	3
1. Définition.....	3
2. Rôles de l'eau.....	3
3. Traitements des eaux	3
Chapitre II : Les analyses physico-chimiques et bactériologiques d'eau potable.....	7
1. Les analyses physico-chimiques.....	7
1.1 Les principales mesures physiques.....	7
1.1.1 Température.....	7
1.1.2 Potentiel Hydrogène.....	7
1.1.3 La conductivité électrique.....	7
1.1.4 La turbidité.....	8
2. Protocole pour la validation d'une méthode d'analyse en chimie.....	8
2.1 Généralités.....	8
2.1.1 Définition.....	8
2.1.2 Spectroscopie d'absorption dans UV visible.....	8
2.2 Validation de la méthode des silicates.....	10
2.2.1 Définition d'une validation.....	10
2.2.2 Critères de la validation.....	10
3. les analyses bactériologiques.....	14
Partie B : Partie expérimentale	
1. Les analyses bactériologiques.....	15
2. Les analyses physico-chimiques.....	18
2.1 Les paramètres physico-chimiques.....	18
2.1.1 Les nitrates.....	18
2.1.2 Les chlorures.....	19
2.1.3 Ions sulfates.....	20
3. Mode opératoire des silicates.....	20
4. Résultat.....	22
Conclusion.....	27
Bibliographie.....	28
Annexe.....	29

Remerciement

J'adresse mes sincères remerciements à M le directeur de l'Office National d'Electricité et d'Eau potable de la ville de Kenitra.

Je tiens également à exprimer mes vifs respects et mes forts remerciements à mon encadrent M. RHIDOUANI Abdeljalil, chef de service du laboratoire Ain Sbaa , de m'avoir accordé un stage au sein de l'Office et surtout dans « La direction du laboratoire des analyses physico-chimiques et bactériologiques des eaux souterraines ».

Un spécial remerciement à mon professeur IDRISSI KANDRI Nouredine pour ses précieux conseils, sa disponibilité et ses coordinations tout au long de la réalisation de mon stage.

Je tiens aussi à remercier les membres de jury mes professeurs Mlle MISBAHI Houria et M. EL GHADRAOUI El houssine qui ont accepté de juger ce travail.

Un merci bien particulier est adressé à mes encadrants Mlle ATIF Khadija, Mme KHALES Fatima, M. MAAROUFI et M.AAYYACHI Abdelghafour pour l'aide et le soutien qu'ils m'ont apportés.

Sans oublier à exprimer mes remerciements à mes parents qui m'ont soutenu durant ce stage, ainsi qu'à mes collègues dans ce service.

Conclusion

Les analyses des eaux souterraines sont un facteur essentiel pour s'assurer de la potabilité de l'eau.

L'Office National d'Electricité et d'Eau potable (Branche eau) pratique un certain nombre d'analyses physico-chimiques et bactériologiques qui sont basées sur des mesures bien déterminées afin d'apporter une eau saine destinée à la consommation humaine.

La validation des méthodes d'analyses des eaux souterraines est une condition nécessaire pour prouver que l'ensemble d'opérations effectuées sont suffisamment exactes et fiables pour avoir confiance dans les résultats fournis autrement dit avoir une eau saine dépourvue de tout type de contamination .

PARTIE A

Synthèse bibliographique

Partie B

Partie expérimentale

Dédicaces

{ Louange à Dieu seul }

Que le salut et la paix soient sur l'envoyé du Dieu

Que ce travail présente mes respects :

♠ A mes parents :

Grâce à vos tendres encouragements et vos grands sacrifices ; vous avez pu créer le climat affectueux propice à la poursuite de mes études

Aucune dédicace ne saurait exprimer mes respects ; mes considérations et mes profonds sentiments pour vous.

Je pris Dieu de vous bénir, de veiller sur vous et j'espère que vous serez toujours fiers de moi.

♠ A mes Professeurs :

Votre générosité et votre soutien m'oblige à vous prendre en considération sur ce dédicace.

♠ A toutes mes amies



Introduction générale

A la source, chaque eau est originale ; elle porte l'histoire de son parcours souterrain et sa composition en éléments majeurs dépend de la nature minéralogique des terrains rencontrés et des conditions physico-chimiques du circuit minéral.

En surface, l'eau est exposée à plusieurs facteurs qui induisent des réactions chimiques, de Co-précipitation ou de dissolution, et contribuent à son enrichissement ou son appauvrissement en un élément donné en modifiant sa composition. D'où la composition d'une eau de surface varie selon les conditions physico-chimiques du milieu aquatique et les différentes interactions qui peuvent avoir lieu entre le système aquatique et son environnement.

La diversité de la composition chimique des eaux est le reflet, en première approximation, de l'hydrochimie du système aquatique dont elle fait partie et de la nature des différents apports extérieurs en seconde approximation. Avant d'être consommée, l'eau doit subir des analyses physico-chimiques et bactériologiques.

L'objectif de ce travail est de mettre en évidence les différentes analyses des eaux souterraines réalisées au niveau de la station Ain Sbaa de Kenitra .

Ce manuscrit comporte deux parties, une bibliographique rassemblant les informations générales sur l'eau, ses propriétés et les différentes analyses qu'elle subit pour s'assurer de sa potabilité. Le second volet traite les différentes analyses réalisées au sein du laboratoire.

Présentation de la société

L'Office National d'Electricité et d'Eau potable (branche eau) :

Le 3 Avril 1972, l'Office National de l'Eau Potable (ONEP) fut créé par le Dahir n°1.72.103. Il a pour missions principales la planification, l'approvisionnement et la distribution de l'eau potable. Il s'occupe également de la gestion, l'exploitation des unités de « production et de distribution » et du contrôle de la qualité des eaux jusqu'à la protection des ressources en eau.

La direction régionale de Kenitra est l'une des neuf directions de L'ONEE. Elle dispose, en plus de la direction administrative, d'un laboratoire doté d'un équipement moderne, répartie en deux salles d'analyses bactériologiques et physico chimiques, qui lui permet de procéder à la détermination de plus de 200 paramètres qui sont répartis sur 14 types de bulletins d'analyses selon l'objectif du contrôle. Ces déterminations sont réalisées sur des échantillons d'eau.

Les deux salles d'analyses sont dotées d'équipements scientifiques modernes (des étuves de différentes températures, une pompe à vide électrique à trois postes et des pompes à vide manuelles, un autoclave, un réfrigérateur, pH mètre, conductimètre, turbidimètre, une colonne de réduction et spectrophotomètre) permettent d'effectuer des analyses et d'obtenir des résultats fiables.

Chapitre I : Généralités sur l'eau

L'eau joue un rôle important sur la terre. Elle recouvre 71% de sa surface sous forme d'océans et des mers (97,2%), des glaciers et des calottes glacières (0,6%), des eaux souterraines (0,01%), et dans lacs et des rivières (0,001%). (1)

1. Définition :

L'eau est un corps chimique minéral constitué des éléments oxygène et hydrogène, de formule chimique H_2O très stable qui est parfois considéré comme ubiquitaire, sur la terre et dans l'air humide qui peut l'environner. C'est un constituant biologique vital. (2)

2. Rôles de l'eau :

L'eau joue un rôle vital pour l'organisme des êtres vivants. Elle représente jusqu'à 90% du corps physique de certains organismes (60% pour le corps humain, 70% pour le cerveau et près de 90% pour les poumons). Environ 83% de notre sang est constitué d'eau, ce qui contribue à digérer la nourriture, à transporter les déchets et à régler la température du corps. Chaque jour, les humains doivent remplacer 2,4 litres d'eau, soit en la buvant, soit à travers la nourriture qu'ils ingèrent.(3)

L'eau est aussi utilisée dans beaucoup de processus industriels et de machines, tels que les turbines à vapeur ou les échangeurs de chaleur. On peut ajouter à cela son utilisation comme solvant chimique.

Dans l'industrie, les rejets d'eau usée non traitée provoque des pollutions qui incluent les rejets de solutions (pollution chimique) et les rejets d'eau de refroidissement (pollution thermique). Cette même industrie a besoin d'eau pure pour de multiples applications, elle utilise alors une grande variété de techniques de traitement pour la purification à la fois pour l'apport et le rejet de l'eau.

3. Traitement des eaux :

Il existe deux types de traitement des eaux : classique et spécifique.

3.1 Traitement classique :

il se fait en 4 étapes :

- ❖ **Dégrillage et tamisage** : Cette étape consiste à éliminer les gros débris à travers des grilles et des tamis.
- ❖ **Oxydation** : Cette étape sert à éliminer de l'ammoniac, du manganèse et du fer en solution lors de la phase de clarification. Elle peut se faire avec du chlore ou de l'ozone.
- ❖ **Clarification** : En présence de produits coagulants et floculants, les particules en suspension dans l'eau s'agglomèrent en flocons. Le poids des flocons provoque la sédimentation des particules au fond du bassin de décantation. Enfin cette eau doit subir une filtration qui doit la rendre plus limpide.
- ❖ **Désinfection** : Dans cette étape du chlore, de l'ozone ou du l'ultraviolet sont utilisés afin d'éliminer les bactéries et les virus pathogènes demeurant dans cette eau.(4)

3.2 Traitements spécifiques des eaux souterraines

Certaines substances ou paramètres physico-chimiques ne sont pas modifiés par le seul traitement « classique ». Lorsque le respect des normes l'impose, un traitement particulier est nécessaire.

✓ **Dureté, agressivité et pH**

Les eaux souterraines et superficielles contiennent différents éléments chimiques naturels dissous (lors de l'infiltration des eaux de pluie dans les sols). Selon leurs concentrations, ils confèrent à l'eau des caractéristiques particulières.

Ainsi, une eau peut être dure ou douce : la dureté de l'eau provient d'une concentration excessive en sels de calcium et de magnésium. Une eau dure (ou entartrante) entartre les canalisations, lavabos, cuvette de WC, chaudières etc., consomme du savon (il en faut d'avantage pour obtenir de la mousse) et n'est pas favorable à la cuisson des légumes. Une eau trop douce (ou agressive) peut corroder les réseaux de distribution et les réseaux domestiques.

Pour réduire la concentration en calcium et limiter les risques de dépôt calcaire, plusieurs méthodes sont possibles : l'adoucissement par des résines échangeuses d'ions, ou la décarbonatation à la chaux. Pour augmenter la dureté de l'eau en revanche (ou la mettre à l'équilibre pour diminuer son pouvoir agressif ou corrosif), dans la plupart des cas, du gaz carbonique et de la chaux sont injectés. Une simple filtration sur carbonate de calcium (calcaire) peut conduire à une mise à l'équilibre de l'eau.

✓ Les métaux

A l'exception du fer et du manganèse qui sont présents dans la nature, la plupart des métaux rencontrés dans les eaux brutes proviennent des rejets industriels. Généralement présents sous forme d'ions ou liés à des matières organiques, il faut les rendre insolubles pour pouvoir les éliminer au cours de la phase de clarification. La technique mise en œuvre consiste à augmenter le pH avant filtration, et parallèlement à utiliser un oxydant (cas du fer et du manganèse) ou un réducteur (cas du chrome). Cette opération les transforme en hydroxydes insolubles.

Le fer et le manganèse sont les métaux dont la présence est la plus fréquente, notamment dans les eaux souterraines. Leur élimination s'effectue par oxydation chimique ou biologique (de plus en plus utilisée), suivie d'une rétention des hydroxydes formés. L'oxydation chimique du fer est obtenue par injection d'air ou d'oxygène. Le manganèse nécessite un oxydant plus puissant, le plus souvent du permanganate de potassium. L'oxydation biologique fait intervenir des actions bactériennes qui transforment le fer et le manganèse en hydroxydes. Cette oxydation permet de les éliminer par décantation ou par filtration.

✓ Les nitrates

Les deux principaux traitements utilisés actuellement pour éliminer ou transformer les nitrates sont :

- La dénitratation par résines échangeuses d'ions (procédé physico-chimique) : l'eau à traiter traverse les résines, qui fixent les ions nitrates, et les remplacent en libérant des ions chlorures ou hydrogénocarbonates en quantité égale. L'eau dénitratée est mélangée avec de l'eau brute dans une proportion qui permet de respecter les objectifs de qualité. La dénitratation par procédé à membrane comme l'électrodialyse (principe assez voisin de l'échange d'ions) fait l'objet de quelques réalisations.
- La dénitrification biologique (procédé biologique), qui utilise des micro-organismes présents dans le milieu naturel et qui consiste en une réduction en azote gazeux, en l'absence d'oxygène. Dans le cas de l'eau potable, les bactéries sont fixées sur un support qui sert également de filtre.

Le traitement des nitrates n'est autorisé que pour les eaux souterraines ne contenant pas plus de 100 mg/l.

✓ **L'ammoniac (ion ammonium)**

Jusqu'aux années 1980, l'ammoniac était traité par le chlore.

- l'oxydation chimique par le chlore transforme l'ammoniac en azote gazeux. Ce procédé peut entraîner la formation de sous-produits organochlorés indésirables pour la santé et à l'origine de mauvais goûts. Ce traitement a été remplacé progressivement par des procédés biologiques.

- l'oxydation biologique (de l'ammoniac) est assurée par des bactéries nitrifiantes sur un filtre à sable ou à charbon, qui transforment l'ion ammonium en nitrites. Puis les nitrites sont oxydés en nitrates, qui peuvent être éliminés par les procédés évoqués dans la partie des nitrates, si leur concentration est élevée (en fait la nitrification de l'ammoniac ne conduit jamais ou rarement à des concentrations en nitrates nécessitant une dénitrification finale).

✓ **Les micropolluants organiques**

Cette catégorie de substances comprend notamment les produits phytosanitaires, les solvants chlorés (exemple : le trichloréthylène) et les hydrocarbures aromatiques.

Trois groupes de procédés sont utilisés pour les éliminer :

- L'oxydation par l'ozone, éventuellement associée au peroxyde d'hydrogène (association non recommandée par le Ministère de la Santé), notamment pour les pesticides ;
- Le "stripping" (ou aération forcée des molécules volatiles) pour les solvants chlorés, consiste à transférer dans l'air les composés organiques devenus volatils. Cette opération peut être effectuée en simple cuve d'aération, mais les meilleurs résultats sont obtenus dans un appareil spécifique, nommé tour d'aération ; l'air ainsi chargé d'éléments indésirables est ensuite filtré avant d'être rejeté dans l'atmosphère ;
- l'absorption par le charbon actif (en poudre avant la phase de floculation, en grains comme matériau filtrant) permet d'éliminer un grand nombre de micropolluants, mais le coût est important (de deux à trois fois supérieur au stripping pour les solvants chlorés).

Chapitre II : Les analyses physico-chimiques et bactériologiques d'eau potable

1. Les analyses physico-chimiques :

Les techniques d'analyses de l'eau sont basées sur des principes de mesures Physiques (Conductivité, turbidité, pH), chimiques (dosage acide- basique, Oxydoréduction....) Ou physico- chimiques, (dosage colorimétrique.....).

L'analyse physico-chimique permet de contrôler la qualité des eaux alimentaires.

1.1 Les principales mesures physiques :

1.1.1 Température : (T°)

Principe : Selon la nature du point de prélèvement, on utilise soit un thermomètre soit une sonde. .

Prélèvement et conditionnement : La mesure doit être effectuée sur place au moment du prélèvement de l'échantillon.

Le résultat de mesure de la température sera donné en degré Celsius avec trois chiffres Significatifs dont au plus une décimale.

1.1.2 Potentiel Hydrogène :

Principe : L'eau à analyser est additionnée d'un indicateur et la coloration obtenue est comparée à une échelle de teintes préparées à partir de solutions de pH connu.

La formule du pH est la suivante : $\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+]$

1.1.3 La Conductivité électrique:

Principe : La conductivité d'une solution est la mesure de la capacité des ions à transporter le courant électrique. Ce passage du courant électrique par la migration des ions dans un champ électrique produit par un courant alternatif. (La conductivité électrique est l'inverse de la résistance d'une colonne d'eau).

Elle est mesurée à l'aide d'un conductimètre (s'exprime en Siemens/ cm ou $\mu\text{S}/\text{cm}$) à 20°C.

1.1.4 Turbidité :

Principe : La turbidité est un indice de la présence de particules en suspension dans l'eau. Elle est déterminée par néphélométrie.

Le principe de la néphélométrie consiste à mesurer la lumière dispersée par les particules en suspension présentes dans une cellule en verre à 90° par rapport au faisceau de lumière incident.

2. Protocole pour la validation d'une méthode d'analyse en chimie :

Ex : Validation de la méthode de silicates :

2.1 Généralités sur les silicates :

2.1.1 Définition :

Les silicates constituent la famille de minéraux les plus abondants à la surface de la terre. Ce sont des sels formés par la combinaison de l'acide silicique avec un oxyde. L'acide silicique étant un acide formé d'oxygène et de silicium.

Les silicates peuvent exister dans les eaux sous deux états différents : l'état ionique et l'état colloïdal, la méthode colorimétrique s'applique à la forme ionique ortho silicaté et convient pour des teneurs de quelques milligrammes par litre.

2.1.2 Spectroscopie d'absorption dans l'UV Visible :

La spectroscopie d'adsorption dans l'UV-Visible permet de déterminer quantitativement la concentration d'espèces absorbant dans son domaine spectral. Non destructive et rapide, cette spectroscopie est largement répandue en travaux pratiques de chimie ainsi qu'en analyse chimique ou biochimique.

Principe : Une transition UV-visible (souvent 180 à 750 nm) correspond à un saut d'un électron d'une orbitale moléculaire fondamentale occupée à une orbitale moléculaire excitée vacante. La matière absorbe alors un photon dont l'énergie correspond à la différence d'énergie entre le niveau fondamental et le niveau excité.

Domaine spectral :

Les différents domaines spectraux dans l'UV visible sont :

- visible : 800 nm (rouge) - 400 nm (indigo)
- proche-UV : 400 nm - 200 nm
- UV-lointain : 200 nm - 10 nm

Loi de Beer et Lambert :

La loi de Beer Lambert est une relation donnant la variation de l'intensité lumineuse en fonction de la distance parcourue dans un milieu transparent. Cette loi dit que si un faisceau de photon d'intensité initiale I_0 traverse une cuve de longueur l (généralement de 1cm) contenant une solution de concentration C (mol.l^{-1}), l'intensité I , une fois la cuve traversée, aura comme valeur (figure1) :

$$I = I_0 \cdot \exp(-klC)$$

k : coefficient molaire d'absorption.

l : longueur de la cuve (généralement 1cm)

C : concentration de la solution (mol.l^{-1})

On rencontre aussi l'absorbance définie par :

$$A = \epsilon.l.c$$

Avec ϵ est appelé coefficient d'absorbance son unité est : $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$.

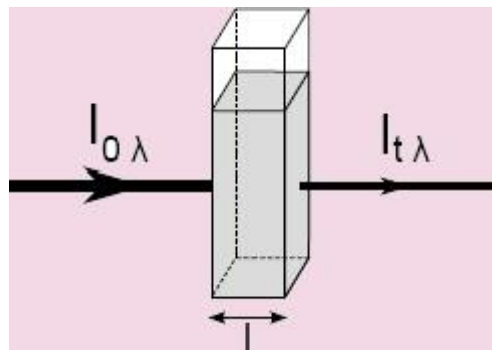


Figure 1 : Schéma d'une cellule d'absorption

2.2 Validation de la méthode des silicates :

Norme international ISO 17025 :

La norme internationale ISO 17025, définissant « les prescriptions générales concernant la compétence des laboratoires d'étalonnages et d'essais », précise que les laboratoires accrédités doivent, lorsqu'ils mettent en œuvre une méthode analytique usuelle, s'assurer de la qualité des résultats obtenus. Pour cela, elle indique plusieurs étapes. La première consiste à définir les exigences de la clientèle concernant le paramètre considéré, afin de déterminer, par la suite, si la méthode utilisée répond bien à celles-ci. La seconde étape intègre, pour des méthodes non normalisées, modifiées ou développées par le laboratoire, une validation initiale. Une fois la méthode mise en application, les laboratoires doivent employer des moyens de contrôle et de raccordement qui permettent de surveiller la qualité des résultats obtenus.

2.2.1 Définition d'une validation

La norme ISO 17025 définit la validation comme étant « la confirmation par examen et fourniture des preuves réelles que les exigences particulières d'un usage projeté donné sont remplies».

Le but de la validation d'une méthode d'analyse est de démontrer qu'elle correspond à l'utilisation pour lequel elle est proposée. C'est un ensemble des opérations nécessaires pour prouver que le protocole est suffisamment exact et fiable pour avoir confiance dans les résultats fournis.

Le mot méthode signifie tous les procédures analytiques utilisées dans l'échantillonnage jusqu'à l'obtention des résultats finals.

2.2.2 Critères de la validation

Les critères de validations d'une méthode analytique sont les suivants :

- ❖ Limite de détection d'une méthode (LDM)
- ❖ Limite de quantification d'une méthode (LQM)
- ❖ Fidélité (Réplicabilité; Répétabilité)
- ❖ Sensibilité
- ❖ Justesse
- ❖ Pourcentage de récupération

❖ Limite de détection d'une méthode LDM :

C'est la concentration minimale qui peut être décelée à l'aide d'une méthode d'analyse avec une fiabilité définie. Elle est équivalente à 3 fois l'écart type S calculé à partir d'au moins 10 mesures effectuées sur des solutions témoins ou sur des solutions étalons ayant une concentration aussi près que possible de la limite de détection prévue.

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

Où LDM : limite de détection de la méthode

S : écart type des réplicas

❖ Limite de quantification d'une méthode (LQM)

C'est la concentration minimale qui peut être quantifiée à l'aide d'une méthode d'analyse avec une fiabilité définie. Elle est équivalente à 10 fois l'écart type S calculé à partir d'au moins 10 mesures effectuées sur des solutions témoins ou sur des solutions étalons ayant une concentration aussi près que possible de la limite de quantification prévue.

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

Où LQM : limite de quantification d'une méthode.

S : écart type.

❖ Fidélité

La fidélité exprime l'étroitesse de l'accord entre une série de mesures provenant de multiples prises d'essai d'un même échantillon homogène dans des conditions déterminées. La fidélité peut être évaluée à trois niveaux : la réplicabilité, la 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 :

$$\frac{t(0,975 ; n - 1) \times S1}{\sqrt{n}}$$

Où S1 : écart type d'une série de mesures se référant à la réplicabilité.

$t(0,975; n-1)$: correspondant à la probabilité au dépassement bilatéral, pour connaître sa valeur il faut voir une table statistique de la distribution de Student égale à 2,2622.

❖ 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 l'un des éléments suivants est différent : l'analyste, l'appareil, le jour. La valeur sera déterminée à partir de l'équation suivante :

$$\frac{t(0,975 ; n - 1) \times S2}{\sqrt{n}}$$

Où $S2$: écart type d'une série de mesures se référant à la répétabilité.

❖ Reproductibilité :

La reproductibilité 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 des laboratoires différents et dans les conditions suivantes : analyste différent, appareil différent, jour différent ou même jour. La valeur sera déterminée à partir de l'équation suivante :

$$\frac{t(0,975 ; n - 1) \times S3}{\sqrt{n}}$$

Où $S3$: écart type d'une série de mesures se référant à la répétabilité.

La fidélité s'exprime à l'aide d'un intervalle de confiance. 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 :

$$\bar{x} \pm \frac{t(0,975 ; n-1) \times S1}{\sqrt{n}}$$

❖ Sensibilité

Capacité d'une méthode d'analyse, à l'intérieur d'un certain intervalle, à fournir une valeur d'information ou des résultats proportionnels à la quantité en analyte à doser dans l'échantillon pour le laboratoire. La sensibilité est définie comme étant la pente moyenne d'un minimum de deux courbes.

❖ Justesse

Etroitesse de l'accord entre la valeur moyenne obtenue à partir d'une série de résultats d'essais et une valeur de référence acceptée. Elle s'exprime par l'erreur relative.

$$\text{Justesse}(\%) = 100 + \text{Erreur relative}(\%)$$

$$\text{Erreur relative}(\%) = \frac{V_0 - V_s}{V_s} \times 100$$

Où V_0 : moyenne des valeurs observées.

V_s : valeur suggérée.

❖ Pourcentage de récupération :

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

$$\text{Récupération}(\%) = \frac{C_f - C}{C_a} \times 100$$

Où C_f : concentration mesurée d'un échantillon fortifié.

C : concentration mesurée d'un échantillon non fortifié.

C_a : concentration de la substance ajoutée.

3. Les analyses bactériologiques :

Parmi les critères physiques, chimiques et microbiologiques qui permettent de juger si une eau est potable, les critères bactériologiques sont essentiels : une eau à l'alimentation ne doit contenir aucun germe pathogène.

Les analyses bactériologiques de l'eau ont pour but de mettre en évidence la présence de bactéries qui modifient l'aptitude d'une eau à une utilisation donnée. Ainsi la recherche des bactéries d'origine fécale, des germes pathogènes et l'étude de la protection contre les bactéries exogènes sont les trois grandes lignes des analyses bactériologiques des eaux.

La section de bactériologie procède quotidiennement à l'analyse d'échantillons d'eau traitée, brute, ainsi elle possède à la recherche de micro-organismes responsable de la contamination fécale :

- les coliformes totaux, les coliformes fécaux, les streptocoques fécaux. Pour les eaux brutes.

Coliformes, *Escherichia coli*, entérocoques intestinaux et microorganismes revivifiables à 22°C et 37°C pour les eaux traitées.

1. Les analyses bactériologiques :

• Prélèvement d'eau pour l'analyse bactériologique :

La façon de prélèvement, conservation et le transport des échantillons d'eau peut avoir un effet sur l'exactitude des résultats d'analyse. Le laboratoire est obligé de donner des instructions précises pour bien manipuler les échantillons.

L'analyste doit suivre ces étapes de prélèvement pour obtenir des résultats fiables et qui sont les suivantes : Au début il faut se laver les mains, désinfecter le robinet avec une flamme, laisser couler l'eau une minute et enfin ouvrir le petit flacon stérile de 500ml, le remplir et le fermer immédiatement. Les échantillons prélevés doivent être réfrigérés à 4°C, ils doivent être soumis à l'essai le plus rapidement possible après le prélèvement et, au plus tard dans les 24 heures.

• Méthode d'analyses des eaux traitées :

L'analyse bactériologique des eaux traitées consiste à la recherche et le dénombrement des micro-organismes non pathogènes ; en général les plus abondants. La présence de ces derniers montre la possibilité de trouver un pathogène ou un groupe de pathogènes.

Les paramètres recherchés de façon routinière sont :

- ✓ Escherichia. Coli un indicateur de contamination fécale.
- ✓ Bactéries coliformes.
- ✓ Entérocoques intestinaux.

La méthode utilisée pour dénombrer ces paramètres est la **filtration sur membrane**. Cette méthode est utilisée pour séparer par filtration un liquide des micro-organismes afin de les dénombrer. Cette dernière a des avantages et aussi des inconvénients qui sont les suivantes :

- ❖ Elle permet la différenciation plus aisée des colonies avec possibilité de repiquage.
- ❖ Elle n'est pas possible sur la surface de 47 mm de diamètre de dénombrer plus de 80 à 100 colonies.
- ❖ La présence abondante de matières insolubles dans l'échantillon à analyser peut colmater les pores et faire obstacle au passage des nutriments, ce qui donne des résultats erronés.

-Recherche des coliformes par méthode de filtration sur membrane :

Terme coliformes regroupe plusieurs espèces bactériennes de la famille des enterobacteriaceae. Ce sont des bactéries lactose positives, aérobies et anaérobies facultatifs sous forme de bâtonnets, gram négatif non sporogènes .

✓ Protocole analytique :

On effectue la filtration à travers la membrane d'une porosité de 0.45 µm, un volume déterminé d'échantillon. Ensuite, on dépose cette membrane filtrante à l'aide d'une pincette stérile dans une boîte de pétri contenant de la gélose Tergitol en veillant à ce qu'aucune bulle ne s'interpose entre la membrane et le milieu de culture. Puis on effectue l'incubation en plaçant ces boîtes en position renversée dans une étuve de 36°C pendant 21h à 44h. L'étape suivante c'est la lecture des résultats qui permet de dénombrer les colonies atypiques et typiques qui sont de coloration jaune.

-Recherche des Escherichia coli par méthode de filtration sur membrane :

✓ Protocole analytique :

Escherichia.coli sont des bactéries coliformes, lactose positif.

On effectue la filtration à travers la membrane d'une porosité de 0.45 µm un volume déterminé d'échantillon .ensuite, on dépose cette membrane filtrante à l'aide d'une pincette stérile dans une boîte de pétri contenant de la gélose Tergitol en veillant à ce qu'aucune bulle ne s'interpose entre la membrane et le milieu de culture. Puis on effectue l'incubation de ces boîtes en les plaçant de manière renversée dans une étuve de 44°C pendant 21h à 48h. Enfin, on effectue la lecture des résultats permettant de faire le dénombrement des colonies typiques (couleur jaune) et atypiques.

-Recherche des entérocoques intestinaux par méthode de filtration sur membrane :

✓ Protocole analytique :

Les entérocoques intestinaux regroupent plusieurs espèces bactériennes de la famille des Enterococcaceae . Ils ont une forme de cocci ovoïdes.

E.coli sont des bactéries coliformes, lactose positif.

On effectue la filtration à travers la membrane d'une porosité de 0.45 µm un volume déterminé d'échantillon .ensuite, on dépose cette membrane filtrante à l'aide d'une pincette stérile dans une boîte de pétri contenant de la gélose Slanetz et Bartley en veillant à ce qu'aucune bulle ne s'interpose entre la membrane et le milieu de culture. Puis on effectue l'incubation de ces boîtes en les plaçant de manière renversée dans une étuve de 36°C pendant

44h. Enfin ,on effectue la lecture des résultats permettant de faire le dénombrement des colonies typiques qui sont des colonies bombées avec une couleur rouge ,marron ou rose et les autres qui sont atypiques.

- **Préparation des milieux de culture :**

Les milieux de culture préparés au sein de laboratoire sont : Slanetz et Tergitol.

- Autoclaver 15 min à 121°C.
- Refroidir et maintenir le milieu à 47°C
- Ajouter stérilement 1ml de supplément par flacon
- Homogénéiser parfaitement
- Couler en boîtes de Pétri stériles (l'épaisseur de gélose doit être au moins égale à 5 mm).
- Laisser solidifier sur une surface froide.

❖ **Tergitol**

Tergitol est un milieu utilisée pour les recherches et dénombrements des coliformes et Escherichia coli, en eau d'alimentation humaine par la méthode des membranes filtrantes.

Préparation :

A partir du milieu déshydraté de base :

- On verse 51,1 grammes de poudre dans un litre d'eau distillée.
- On porte à ébullition lentement, en agitant jusqu'à la dissolution complète.
- On répartit stérilement en flacons stériles, à raison de 100 ml par flacon.
- On stérilise à l'autoclave 15 minutes à 121°C.
- On laisse Refroidir et on maintient le milieu à 47°C.
- On ajoute stérilement 1 ml de supplément TTC par flacon.
- On homogénéise parfaitement.
- On le fait couler en boîtes de Pétri stériles (l'épaisseur de gélose doit être au moins égale à 5 mm).
- On le laisse solidifier sur une surface froide.
- pH final (7,2 + 0,) à 25 C°.

❖ **Slanetz :**

On met en suspension 41.1grammes de milieu déshydraté dans 1 litre d'eau distillée ou déminéralisée, puis on le porte à ébullition lentement tout en agitant jusqu'à dissolution

complète. On le répartit stérilement à raison de 100 ml par flacon stérile .On refroidit et on maintient le milieu à 47°C .

On homogénise parfaitement et on le fait couler dans les boites de pétri.

2. Les analyses physico-chimiques :

2.1 Paramètres physico-chimiques :

Le contrôle physico-chimique consiste à mesurer, dans le réseau de distribution de nombreuses substances organiques et inorganiques .Ces substances ne peuvent pas dépasser les normes à l'eau de consommation.

2.1.1 Nitrates (NO_3^-) :

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 (Cu SO_4). Les nitrites produits, forment avec l'acide sulfanilique un composé diazoïque, lequel couplé avec la N (N- Naphtyle diamine-1,2 éthane) donne une coloration rose caractéristique, dont l'intensité est mesurée au spectrophotomètre à la longueur d'onde de 540 nm.

Mode opératoire :

✓ Courbe d'étalonnage :

On utilise la solution étalon fille (solution intermédiaire) pour préparer des étalons ayant des concentrations comprises entre (0,05 et 1mg/l) de N sous forme de NO_3 ; pour cela on introduit des volumes de 0,5 ; 1 ; 2 ; 5 et 10 ml dans 100 ml d'eau distillée. On effectue ensuite la réduction de ces étalons dans les mêmes conditions que les échantillons.

On Trace la courbe d'étalonnage en portant les absorbances des solutions en fonction des concentrations.

✓ Dosage :

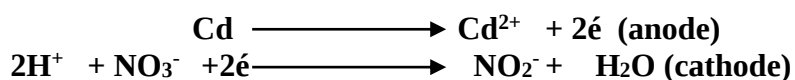
- 1- On ajoute 1,25 ml de la solution Tampon sur 2 ml de l'échantillon, on agite la solution.
- 2- Percoler l'échantillon à travers la colonne de réduction de cadmium à un débit de 7 à 10 ml /min.
- 3- On Jette la première 25 ml de l'éluât , on récupère le reste dans un flacon originale.

- 4- Il n'est pas nécessaire de rincer la colonne entre deux réductions consécutives.
- 5- On ajoute 1ml de réactif sulfanilique , on laisse réagir entre 2 et 5 min puis on ajoute 1 ml de solution NED .On effectue la lecture au spectrophotomètre à longueur d'onde 540 nm (Voir figures 2 et 3).



Figure 2: Reduction des nitrates en nitrites **Figure 3: Echantillons après l'ajout des réactifs**

✓ **Réaction en jeux :**



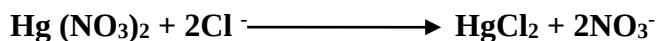
2.1.2 Chlorures :

Principe : Les chlorures sont dosés, en milieu acide par le nitrate mercurique en présence d'un indicateur de pH à base de Diphényle carbazone.

Mode opératoire :

- 1 – On ajoute sur 100 ml de l'échantillon 0,5 ml indicateur de pH et on ajoute goûte à goûte d'acide nitrique (HNO₃) ; jusqu'à l'apparition d'une coloration jaune Foncée.
- 2 – Ensuite, On titre par la solution de nitrate mercurique (Hg (NO₃)₂) jusqu'à apparition de la première teinte violette.

Réaction mise en jeux :



Expression de résultats :

La teneur en chlorures Cl^- calculée par :

$$C = V \times 35.5$$

Avec :

C : concentration Cl^- en mg/l

V : volume moyen versé en ml

2.1.3 Ions Sulfate :

Principe : Les ions sulfates sont précipités dans de l'acide chlorhydrique contenant du chlorure de Baryum d'une manière telle qu'ils se forment des cristaux de sulfate de baryum de taille uniforme. L'absorbance de la suspension de sulfate de baryum est mesurée au turbidimètre.

Mode opératoire :

1 – On verse 100 ml de l'échantillon dans un Erlenmeyer de 250 ml.

2 – On ajoute exactement 5 ml de l'acide chlorhydrique.

Tout en maintenant l'agitation, on ajoute une demi-spatule (environ 0.5g) de cristaux de chlorure de baryum.

On Agite pendant exactement 1 minute à vitesse constant. Et on mesure la turbidité 30 secondes après, à l'aide du turbidimètre.

Expression de résultats :

Les résultats sont reproductibles à $\pm 5\%$, la précision des mesures diminue rapidement au-dessus de 80 mg/l.

3. Mode opératoire du paramètre des silicates :

- Préparation de solution de molybdate d'ammonium à 10%

Dissoudre 100 g de molybdate d'ammonium pur dans 1 l d'eau distillée, on la conserve dans un flacon brun.

- Préparation de solution d'acide chlorhydrique de concentration .

Mettre 500 ml d'eau distillée dans un bécher de 1 litre, on ajoute avec précaution, sous agitation continue 500 ml d'acide chlorhydrique (HCl) concentré ($d=1,19$ g/l)

- Préparation de la solution d'acide oxalique à 10%

Dissoudre 10g d'acide oxalique dans 100ml d'eau distillée, on conserve dans un flacon en polyéthylène .

- Préparation des étalons

- Préparation de solution intermédiaire à 100 mg Si/l :

Prélever 5ml à partir d'une solution commerciale de 1g/l de silice puis introduire dans une fiole de 50 ml et complété avec de l'eau distillée.

Préparer des étalons de concentration de : 0 ; 0,5 ; 1 ; 5 ; 10 et 15mg/l de silice.

- Courbe d'étalonnage

Dans une série de fioles numérotées introduire successivement les réactifs en agitant après chaque addition :

Numéro des fioles	Témoin	1	2	3	4	5
Concentration de Si (mg/l)	0	0,5	1	5	10	15
Solution étalon intermédiaire (100mg/l) ml	0	0,25	0,5	2,5	5	7,5
Eau distillé (ml)	50	49,75	49,5	47,5	45	42,5
Molybdate d'ammonium (ml)	2	2	2	2	2	2
Acide chlorhydrique (ml)	1	1	1	1	1	1
Agiter et attendre cinq minutes						
Acide oxalique	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Agiter et attendre une minute						

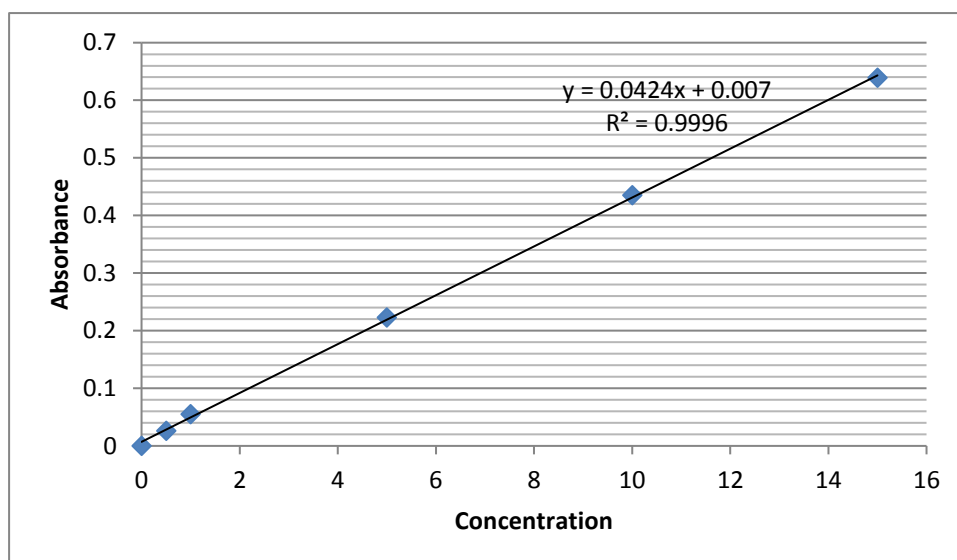


Figure 4 : courbe d'étalonnage

4. Résultat :

Pour s'assurer de la validité des critères étudiés il faut réaliser les limites d'acceptation dans le tableau 1 suivant :

Tableau 1 : limite d'acceptation

Paramètre	Limite d'acceptation
LDM	$4 \leq \text{Ratio} \leq 10$
R ²	$\geq 0,995$
Répétabilité	$\frac{\text{Répétabilité}}{\text{moyenne}} \times 100 \leq 20\%$
Répliquabilité	$\frac{\text{répliquabilité}}{\text{moyenne}} \times 100 \leq 20\%$
Pourcentage de récupération	$80 \leq R (\%) \leq 120$

- ✓ 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 .

$$R = \frac{\bar{x}}{LDM} = \frac{\bar{x}}{3S}$$

R : ratio de conformité

$\bar{x}$: Moyenne arithmétique des n répliques

s : écart type des n répliques

LDM : limite de détection de la méthode

Limite de détection de la méthode (LDM)

Pour étudier la LDM, on fait une dilution de ½ de l'échantillon à analyser et on répète la mesure de concentration dix fois, Les résultats sont montrés dans le tableau 2 suivant :

Tableau 2 : calcul de la LDM et LQM

Date de l'analyse	Essai	Résultat analytique	Sommaire
08/05/2017	1	3,1200	Moyenne
	2	3,0700	3,20
	3	3,1000	Dév.std
	4	2,7900	0,227
	5	2,9500	LDM
	6	3,4500	0,682
	7	3,3600	Ratio
	8	3,3800	5
	9	3,3800	LQM
	10	3,4200	2,27

Le ratio de conformité obtenu est compris entre 4 et 10 donc la démarche de l'établissement de la LDM est validée.

Fidélité

Cette étude se traduit par l'étude de la réplicabilité et la répétabilité

Répliquabilité

On a répété les mesures d'un même échantillon 10 fois (n=10), et on a effectué une seule mesure par répétition (p=1), même opérateur, même jour dans les mêmes conditions, on a conservé le même résultat obtenu par l'établissement de la LDM et on a obtenu, les résultats sont montrés dans le tableau 3 suivant :

Tableau 3 : Calcul de la répliquabilité

Date de l'analyse (même jour)	Essai	Résultat analytique	Sommaire
08/05/2017	1	3,1200	Moyenne
	2	3,0700	3,20
	3	3,1000	
	4	2,7900	Dév . std .
	5	2 ,9500	0,227
	6	3,4500	
	7	3,3600	répliquabilité
	8	3,3800	0,162
	9	3,3800	$\frac{\text{Répliquabilité}}{\text{Moyenne}} \times 100$
	10	3,4200	±5,1%

Le pourcentage de rapport répliquabilité moyenne est inférieur à 20 %

L'intervalle de confiance pour la répliquabilité est [3,037 ; 3,363]

Répétabilité

On a suivi les mêmes procédures pour la répétabilité et on a effectué 10 mesures (n=10), dans des jours différents, Les résultats sont montrés dans le tableau 4 ci-dessous :

Tableau 4 : Calcul de la répétabilité

Date de l'analyse (jour diff.)	Essai	Résultat analytique	Sommaire
05/05/2017	1	7,9500	Moyenne
08/05/2017	2	8,0000	8,67
09/05/2017	3	9,1000	
10/05/2017	4	8,9700	Dév . std .
11/05/2017	5	9,6500	0,623
12/05/2017	6	9,1700	
15/05/2017	7	8,0400	répétabilité
16/05/2017	8	7,9700	0 ,446
17/05/2017	9	8,9700	$\frac{\text{Répétabilité}}{\text{Moyenne}} \times 100$
18/05/2017	10	8,9200	±5,1%

Le pourcentage de rapport répétabilité moyenne est inférieur à 20 %

L'intervalle de confiance pour la répétabilité est [8,224; 9,116]

Sensibilité

On a préparé cinq étalon à des concentrations différentes de 0,5 à 15 mg/l , et en effectuant 3 essai, les calcul de la pente et du coefficient de corrélation sont montrés dans le tableau 5 suivant :

Tableau 5 : Calcul de la sensibilité

Date	Essai	Plage de conc. Mg/l	Pente ou mV/déca	Coefficient de corrélation
15/05/2017	1	0,5-15	0,0390	0,9960
16/05/2017	2	0,5-15	0,0330	0,9980
17/05/2017	3	0,5-15	0,0400	0,9990
Valeur moyenne de la pente			0,0373	0,9977

Le coefficient de corrélation est supérieur à 0,9950

Pourcentage de récupération :

Le calcul du pourcentage de récupération est fait par la méthode des ajouts dosés, son principe est d'ajouter des quantités connues d'une solution étalon à l'échantillon étudié.

On a réalisé 3 essais et on a ajouté une concentration de 5 mg/l d'une solution étalon, les résultats sont montrés dans le tableau 6 suivant :

Tableau 6: Calcul de la récupération

Date	Essai	Résultat analytique initial (mg/l)	Résultat analytique Final (mg/l)	Récupération (
17/05/2017	1	9,1	13,92	96,4%
18/05/2017	2	9,3	13,54	84,8%
19/05/2017	3	8.04	13,58	110,8%
Récupération moyenne :				97,3%

Le pourcentage de récupération obtenu est compris entre 80% et 120% .

Justesse

On a effectué 10 mesures sur 10 échantillons de concentrations connues (Résultat attendu) puis on a calculé leurs concentrations (résultat obtenu) afin de calculer l'erreur relative ainsi que la justesse, les résultats sont montrés dans le tableau 7 suivant :

Tableau 7: Calcul de la justesse

Essai	Résultat obtenu	Résultat Attendu	Erreur relative%	Justesse %
1	27	27,09	0,33	99,67
2	02	2,258	11,42	88,58
3	7,7	7,01	9,84	109,84
4	49,2	50,79	3,13	96,87
5	3,9	2,82	38,29	138,29
6	42,6	45,15	5,64	94,36
7	85,5	83,55	2,33	102,33
8	6,56	5,64	16,31	116,31
Justesse moyenne :				105,78

Conclusion

Les analyses des eaux souterraines sont un facteur essentiel pour s'assurer de la potabilité de l'eau.

L'Office National d'Electricité et d'Eau potable (Branche eau) pratique un certain nombre d'analyses physico-chimiques et bactériologiques qui sont basées sur des mesures bien déterminées afin d'apporter une eau saine destinée à la consommation humaine.

La validation des méthodes d'analyses des eaux souterraines est une condition nécessaire pour prouver que l'ensemble d'opérations effectuées sont suffisamment exactes et fiables pour avoir confiance dans les résultats fournis autrement dit avoir une eau saine dépourvue de tout type de contamination .

Bibliographie

- (1) http://lab.phys.free.fr/cinquieme/chimie/eau_sur_terre/repartition.htm
- (2) <https://fr.wikipedia.org/wiki/Eau>
- (3) <http://retrouvonsnous.unblog.fr/quel-est-le-role-de-leau/>
- (4) <http://www.eau-poitou-charentes.org/Les-differentes-etapes-d-une.html>

Des documents déposés au laboratoire

Cours de l'assurance Qualité

Annexe

Normes des paramètres physico-chimiques :

Paramètre	Concentration maximale acceptable
Alcalinité	30-500 mg/l
Chlorures	250 mg/l et moins
Conductivité	750 umhos/cm
Couleur	15 UCV * et moins
Cuivre	1.0 mg/l et moins
Dureté totale	120 mg/l et moins
Fer	0.30 mg/l et moins
Manganèse	0.05 mg/l
Nitrates- Nitrites	10 mg/l et moins
pH	6.5 - 8.5 UpH
Tanin- Lignine	0.5 mg/l
Turbidité	5 UTN ** et moins

E – Paramètres bactériologiques:

Coliformes	0/100 ml	-pas de coliformes dans 95% des échantillons prélevés sur une période de 12 mois. -pas de résultats positifs dans deux échantillons consécutifs.
Spores de micro-organismes anaérobies sulfito-réducteurs (clostridia)	0/100 ml	Ce paramètre doit être mesuré lorsque l'eau est d'origine superficielle ou influencée par une eau d'origine superficielle.
Micro-organismes revivifiables à 22°C et 37°C	20/1 ml à 37°C 100/10ml à 22 °C	Variation dans un rapport de 10 par rapport à la valeur habituelle.

Substances indésirables et/ou pouvant donner lieu à des plaintes :

Paramètres	Expression des Résultats	VMA
Odeur	Seuil de perception à 25°C	3
Saveur	Seuil de perception à 25°C	3
Couleur réelle	Unité Pt mg/l	20
Turbidité	Unité de turbidité néphélométrique (NTU)	5
Température	°C	Acceptable
Potentiel hydrogène	Unité pH	6.5<pH<8.5
Conductivité	µs/cm à 20°C	2700
Chlorures	Cl :mg/l	750
Sulfates	SO4 :mg/l	400
Oxygène dissous	O2 : mgO2/l	5<O2<8
Aluminium	Al : mg/l	0.2
Ammonium	NH4 :mg/l	0.5
Oxydabilité au KMnO4	O2 : mgO2/l	5
Hydrogène sulfuré		Non détectable organoleptiquement
Fer	Fe : mg/l	0.3
Zinc	Zn : mg/l	3

ONEP : Office National d'Eau Potable

ONEE :Office National d'Electricité et d'Eau potable

LDM :Limite de Détection de la Méthode

LQM :Limite de Quantification de la Méthode

NTU :Unité de Turbidité Néphélométrique

R² : Coefficient de corrélation