

Année Universitaire: 2020-2021

Master Sciences et Techniques GMP

Génie des Matériaux et des Procédés

MEMOIRE DE FIN D'ETUDES

Pour l'Obtention du Diplôme de Master Sciences et Techniques

VALIDATION DE LA MÉTHODE DU DOSAGE VOLUMÉTRIQUE DE L'ALCALINITÉ DES EAUX

Présenté par:

BOUZOUGGART Brahim

Encadré par:

Pr. EL GHAZOUALI Ahmed

Soutenu Le 16 Juillet devant le jury composé de:

- Pr El GHAZOUALI A.
- Pr IDRISSI K.N
- Pr ZEROUALE A.

Stage effectué à : Station de traitement de TARGUIST

ONEEP- Branche Eau

Faculté des Sciences et Techniques - Fès

■ B.P. 2202 – Route d'Imouzzer – FES

2 212 5 35 60 80 14 ; Fax : 212 5 35 60 82 14

DÉDICACES

Je dédie ce travail:

- À mes très chers parents, pour tout l'amour qu'ils me portent et leurs encouragements, pour tous sacrifices qu'ils ont faits tout le long de ces années pour que j'aboutisse à ce résultat ;
- À mes sœurs, pour leur tendresse et leurs encouragements, je leur souhaite, une vie pleine de succès avec beaucoup de bonheurs ;
- À mes enseignants, qui m'ont dirigé vers le chemin de succès par leurs conseils ;
- À tout le personnel de la station de traitement d'eau potable à Targuist ;
- À mes collègues.

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé au sein de la station de traitement des eaux à Targuist. C'est avec émotion, que je tiens à remercier tous ceux qui ont contribué directement ou indirectement à l'aboutissement de ce travail. Je remercie toutes les personnes avec qui j'ai eu le plaisir d'échanger, de travailler, d'avancer et d'évoluer...

Je tiens à exprimer ma profonde et sincère gratitude à mes encadrants, **Pr. Ahmed EL GHAZOUALI** et **Mr. Younes LAHJAOUZI** pour leurs accompagnements et tous les conseils.

Je m'adresse, aussi mes sincères considérations à Monsieur **Pr. Abdellah OULMEKKI**, responsable de Master sciences et techniques « Génie des matériaux et des procédés » et je le remercie vivement de ses efforts considérables pour le bon déroulement et la réussite de notre formation.

Je ne manquerai pas de remercier les membres du jury : *Pr. ZEROUALE* et *Pr. IDRISSI K.N* pour leur disponibilité, malgré leurs obligations et responsabilités.

Mes remerciements s'adressent également à toute l'équipe de la station de Targuist pour son accueil chaleureux et son support permanent et plus précisément les deux laborantines : **EL ACHOURI Mounia et ESSALHI Nawal** qui ont contribué à la réalisation de ce travail.

Finalement, mes vifs remerciements s'adressent à tous les professeurs de la filière master Génie des Matériaux et des Procédés GMP.

Table des matières

| INT | DUCTION GENERALE | 1 |
|------|---|----|
| CHA | TRE I: PRESENTATION DE L'ORGANISME D'ACCEUIL | 2 |
| ı. | OFFICE NATIONAL DE L'ELECTRICITE ET DE L'EAU POTABLE | 3 |
| P | SENTATION GENERALE | 3 |
| II. | TATION DE PRODUCTION TARGUIST | 1 |
| | | |
| 1 | Presentation generale | |
| 2 | Services de la Station : | |
| | . Service administratif | |
| | Service de exploitation | |
| | Service d'entretien | |
| | . Service de contrôle de la qualité | |
| 3 | La construction de la station | |
| CH | TRE II : ETAPES DE TRAITEMENT DES EAUX ET ANALYSES EFFECTUEES A LA STATION DE TARGUIST. | 0 |
| СПА | | |
| I. | RODUCTION DE L'EAU POTABLE | 10 |
| 1 | ETAPES DE TRAITEMENT CLASSIQUE DE L'EAU | 10 |
| | . Prétraitement | 10 |
| | . Clarification | 11 |
| 2 | REACTIFS UTILISES DANS LE TRAITEMENT DE L'EAU | |
| 3 | DETERMINATION DES DOSES DES REACTIFS DE TRAITEMENT | |
| | . Essai de décantabilité | |
| | Demande en chlore | |
| | Essai de floculation : jar test | 16 |
| II. | NALYSES PHYSIQUES | 18 |
| 1 | Temperature | 18 |
| 2 | Turbidite | 18 |
| 3 | CONDUCTIVITE ELECTRIQUE | 19 |
| 4 | POTENTIEL D'HYDROGENE : PH | 20 |
| III. | NALYSES CHIMIQUES | 21 |
| 1 | CHLORE RESIDUEL | 21 |
| 2 | Oxydabilite | 22 |
| 3 | DETERMINATION DE LA DURETE (TH) | 23 |
| 4 | Oxygene dissous O ₂ | 25 |
| 5 | CHLORURES | 25 |
| IV. | ANALYSES BACTERIOLOGIQUES | 26 |
| CHA | TRE III : VALIDATION DE LA MÉTHODE DE DOSAGE VOLUMÉTRIQUE DE L'ALCALINITÉ DES EAUX | 27 |
| ı. | SENERALITES ET NOTIONS STATISTIQUES | 28 |
| 1 | Definition | 28 |
| 2 | Criteres de la validation. | |
| 2 | Notions statistiques | 29 |

| II. | V | 'ALIDATION DE LA METHODE DE DOSAGE VOLUMETRIQUE DE L'ALCALINITE DES EAUX | 30 |
|------|-----|--|----|
| 1 | | Titre d'alcalinite | 30 |
| | 1. | . Introduction | 30 |
| | 2. | . Définition | 30 |
| | 3. | . Mode opératoire | 31 |
| | 4. | . Préparation du matériel de référence (étalon) | 32 |
| 2 | | OBJECTIF DE VALIDATION | 32 |
| III. | RI | ESULTATS ET DISCUSSION | 34 |
| 1 | | RESULTATS OBTENUS | 34 |
| | 1. | . Limites de détection d'une méthode(LDM) | 34 |
| | 2. | . Fidélité (réplicabilité, répétabilité) | 35 |
| | | a) Réplicabilité | 35 |
| | | b) Répétabilité | 35 |
| | 3. | . Justesse | 36 |
| 2 | | Interpretation des resultats | 36 |
| | 1. | . Estimation de la LDM | 36 |
| | 2. | . Etablissement de la LDM | 37 |
| | 3. | . Evaluation du ratio de conformité | 37 |
| | 4. | . Limite de quantification d'une méthode(LQM) | 38 |
| | 5. | . La fidélité de la méthode | 38 |
| | 6. | . Justesse | 39 |
| CON | CLI | USION GENERALE | 40 |
| REF | ERI | ENCES BIBLIOGRAPHIQUES | 41 |
| ANN | IEX | (ES | 42 |

Liste des figures

| Figure 1: Organigramme de l'agence mixte d'AL HOCEIMA | 3 |
|---|----|
| Figure 2 : Barrage AL JOUMOUA | |
| Figure 3 : Organigramme de la station de production TARGUIST | |
| Figure 4 : schéma de la station de production des eaux à Targuist | 8 |
| Figure 5 : Comparateur de Chlore | 15 |
| Figure 6 : point critique de la chloration | 15 |
| Figure 7 : Essai de floculation (jar-test) | 17 |
| Figure 8 : Principe de fonctionnement d'un turbidimètre | 19 |
| Figure 9 : Turbidimètre | 19 |
| Figure 10 : Conductimètre | 20 |
| Figure 11 : Mesure de pH | 21 |
| Figure 12 : Mesure du Chlore résiduel | |
| Figure 13 : Etapes de la démarche de validation | 28 |
| Figure 14 : Avant (à gauche) et Après (à droite) le dosage de TAC | 32 |
| Figure 15 : notions de justesse et de fidélité | 34 |
| Figure 16 : Estimation de LDM | 36 |
| | |

Liste des tableaux

| Tableau 1 : Classification des eaux en fonction de la valeur de la turbidité (normes marocaines) | 18 |
|--|----|
| Tableau 2 : Classification des eaux d'après leur pH | 21 |
| Tableau 3 : Mode opératoire de dureté total et calcique | 24 |
| Tableau 4 : Type des méthodes d'analyse et les bactéries recherchés | 26 |
| Tableau 6 : Détermination de TAC et TA | 31 |
| Tableau 7 : Résultats analytiques de la limite de détection | 34 |
| Tableau 8 : Résultats analytiques de la réplicabilité | 35 |
| Tableau 9 : résultats analytiques de la répétabilité effectués dans différents jours | 35 |
| Tableau 10 : résultats analytiques de la justesse | 36 |

LISTE DES ABREVIATIONS

DPD: Diethyl Paraphenylene Diamine; MR: Matériau de Référence; CC: Concentré; **MES**: Matières En Suspension; **LDM** : Limite de Détection de la Méthode ; **LQM** : Limite de Quantification de la Méthode ; TH: Titre Hydrotimétrique; ISO: Organisation Internationale de Normalisation; TA: Titre Alcalimétrique; **TAC**: Titre Alcalimétrique Complet; NTU: Unité de turbidité Néphélométrique ; EDTA: Ethylène Diamine Tétra Acétique; R: Ration de conformité; S: Écart-type; X: moyenne.

Introduction générale

L'eau est un élément naturel, présent à l'état liquide notamment dans les mers et les océans, à l'état vapeur dans l'atmosphère, et à l'état solide dans les glaces polaires principales, cette eau contient souvent des éléments minéraux et organiques ou encore des micro-organismes, ainsi que des particules en suspension (fines particules d'argiles, déchets végétaux).

71 % de la surface de la planète est couverte d'étendues d'eau, de tailles et formes diverses : océans, mers, lacs, fleuves, rivières..., mais seulement une petite partie de 0,6 % des réserves globales en eau est considérée comme potable.

Aujourd'hui, la qualité de l'eau nous concerne tous, cette dernière est une priorité, c'est pourquoi, qu'il est nécessaire de traiter, stocker et contrôler la qualité de l'eau.

L'eau de la station de traitement de Targuist est destinée à la consommation humaine, pour cela elle doit subir un traitement de potabilité avant qu'elle soit distribuée.

Pour révéler les indicateurs de pollution et déterminer les différents paramètres physicochimiques, il faut suivre des méthodes d'analyse validées, pour assurer la conformité avec les réglementations nationales et internationales. Surtout pour produire des résultats fiables et justes, la validation de ces méthodes est donc l'une des composantes essentielles dans les procédures d'analyse et de mesures.

Ce rapport comporte trois chapitres, dans le premier chapitre, on donne un aperçu sur l'office national de l'eau et d'électricité et sur la station de Targuist, Le deuxième chapitre traite les différentes étapes de traitement et les paramètres physico-chimiques et bactériologiques des eaux destinées à la consommation humaine ; et enfin dans le troisième chapitre, on procède à la validation de la méthode de dosage volumétrique de l'alcalinité des eaux.

CHAPITRE I: PRESENTATION DE L'ORGANISME D'ACCEUIL

I. Office national de l'électricité et de l'eau potable

Présentation générale

L'office national de l'électricité et de l'eau potable (ONEE) est un établissement public créé par la loi 40-09, publié le 17-11-2011, suite au regroupement de l'office national de l'électricité (ONE) et de l'office national de l'eau potable (ONEP).

Acteur principal dans le secteur de l'eau potable et de l'assainissement, les missions principales de l'ONEE Branche Eau vont de la planification de l'approvisionnement en eau potable jusqu' à sa distribution en passant par les phases : Etude, conception, réalisation, gestion, exploitation des unités de production, de distribution et d'assainissement liquide et enfin du contrôle de la qualité jusqu'à la protection de la ressource.

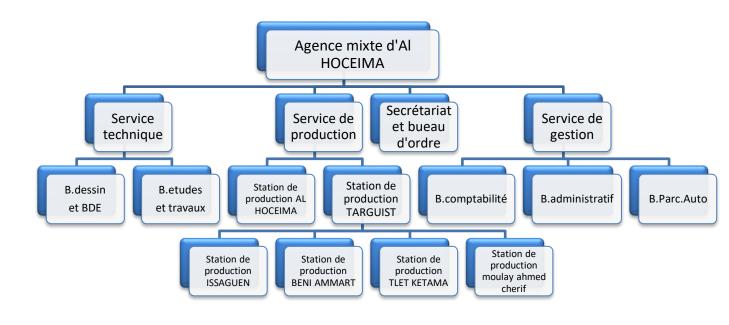


Figure 1 : Organigramme de l'agence mixte d'AL HOCEIMA

II. Station de production TARGUIST

1. Présentation générale

Targuist est une ville du Maroc dans le rif, dans la partie occidentale de la province d'Al Hoceima. Elle est située dans la région de Tanger-Tétouan-Al Hoceima.

Anciennement, elle était alimentée uniquement à partir des eaux souterraines et des puits, certain temps où elle devient insuffisante à satisfaire les besoins de la population. Donc pour répondre aux besoins de la population et assurer une source d'alimentation en eau potable, il a été décidé de réaliser un barrage (AL JOUMOUA) et une station de traitement, cette dernière a été mise en service en Avril 1993 avec une filière traitant un débit de 24 L/s, et avec l'augmentation de la consommation. En 2008, ils ont ajouté une deuxième filière avec un débit de 50 L/s.



Figure 2: Barrage AL JOUMOUA



Figure 3: Organigramme de la station de production TARGUIST

2. Services de la station :

Il existe plusieurs services de traitement, de production et de distribution de l'eau potable, ces services assurent le bon fonctionnement de la station, à savoir : l'entretien, l'exploitation, l'administration et les travaux.

1. Service administratif

Le service administratif a la responsabilité de la gestion et de l'utilisation des ressources humaines, financières et matérielles. Le responsable de ce service est le chef de la station.

2. Service d'exploitation

Ce service a pour objectif de contrôler, coordonner et améliorer l'exploitation de la distribution de l'eau potable dans la région ainsi que le suivi de la maintenance et de l'entretien des équipements de production et de distribution.

Le transport de l'eau brute du barrage à la station de traitement se fait par une conduite à travers une station de pompage qui se trouve au pied du barrage.

3. Service des travaux

Ce service comporte différentes tâches :

- Jardinage
- Gardiennage
- Manutention des réactifs
- Nettoyage

4. Service d'entretien

A pour rôle de :

- Maintenir le bon fonctionnement des appareils mécaniques, électriques et électromécaniques.
- ❖ Entretenir toutes les installations de production et de distribution.

5. Service de contrôle de la qualité

Ce service a pour objectif de garantir une meilleure production de l'eau potable, par le contrôle et la surveillance de la qualité de l'eau à l'entrée de la station et à la sortie de la station, jusqu'au consommateur.

3. La construction de la station

> Salle de chloration

Elle est composée de trois parties :

Une partie de stockage des tanks de chlore de capacité de 400 Kg.

Une partie qui contient quatre chlorométries : deux pour la préchloration, dont les doses sont définies par la relation suivante :

Injection (g/h) = $Q(m^3/h) * taux Cl_2(g/m^3)$

Q : débit d'eau brute entrant à la station ;

Taux Cl₂: déterminé via l'analyse de la demande en Chlore.

Et les deux autres chlorométries sont destinées à la désinfection de l'eau par le chlore avant la distribution.

Une partie dans laquelle, la neutralisation se déclenche automatiquement pour neutraliser la fuite du chlore selon la réaction suivante :

$$4Cl_2 + (Na_2S_2O_3, 5H_2O) + 10NaOH$$
 \longrightarrow $2Na_2SO_4 + 8NaCl + 10H_2O$

> Salle des réactifs

Où le stockage des réactifs et leur préparation par l'eau traitée dans des bacs de 1m³ de capacité. L'injection de ces réactifs dans les ouvrages se fait à l'aide des pompes doseuses selon la relation suivante :

Injection (g/h) = $Q(m^3/h) * taux du réactif (g/m^3)$

> Les filières

La station de production est composée de deux filières, et chacune de ces filières est composée de :

- Mélangeurs rapides : pour homogénéiser le mélange : eau brute + réactif injecté ;
- Débourbeurs : assurent la décantation de MES, qui ont une densité plus supérieure à l'eau brute. Ils permettent aussi la destruction des micro-organismes présents dans l'eau par désinfection.
 - L'extraction de la boue se fait d'une façon périodique par les purges de vidange.
- Cascade d'aération : où s'effectue l'échange entre l'eau et l'air de telle façon que l'eau capte l'oxygène pour assurer l'oxydation de certains corps réducteurs comme le Fer, le Manganèse...etc, et au même temps augmenter le taux d'oxygène dissous. Lors de cette échange les mauvaises odeurs s'éliminent sous forme de gaz tel que : H₂S.
- Mélangeurs lents (floculateurs) : facilitent le contact entre les particules déstabilisées.
- Décanteurs : il existe plusieurs types de décanteurs au niveau de cette station, on utilise des décanteurs lamellaires inclinés qui permettent la décantation des flocs en suspension dont la densité est supérieure à celle de l'eau. Les flocs s'accumulent au fond des décanteurs, où on les extrait périodiquement (par lavage et purge), l'eau clarifiée, située près de la surface est dirigée vers l'unité de filtration.
- Filtres : la première filière comporte trois filtres, la deuxième quatre. Ces filtres sont de type monocouche, c.-à-d., ils contiennent du sable (une profondeur de 1,20 m) le choix du type de filtre dépend du prix et de la rapidité de filtration.

Ils servent à clarifier l'eau qui contient une faible quantité de matières solides en suspension.

Le filtre est nettoyé lorsque la différence de pression dépasse la charge utile et/ou d'exploitation, ou lorsque la qualité de filtration ne suffit plus.

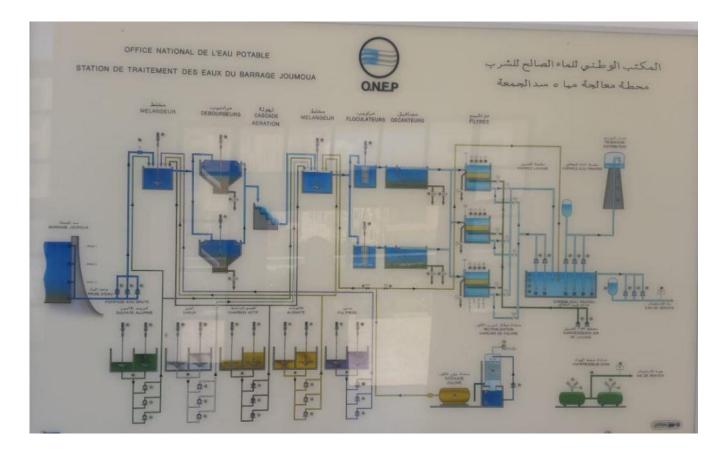


Figure 4 : schéma de la station de production des eaux à Targuist

CHAPITRE II: ETAPES DE TRAITEMENT DES EAUX ET ANALYSES EFFECTUEES A LA STATION DE TARGUIST

I. Production de l'eau potable

Une eau potable est une eau que l'on peut boire sans risque pour la santé. Afin de définir précisément une eau potable, des normes ont été établies pour fixer les teneurs limites à ne pas dépasser, pour un certain nombre de substances nocives et susceptibles d'être présentes dans l'eau. Le fait qu'une eau soit conforme aux normes ne signifie pas donc, qu'elle ne contient pas de matières polluantes, mais que leur concentration a été jugée suffisamment faible pour ne pas nuire à la santé du consommateur.

Il existe deux méthodes de traitement de l'eau, la première c'est le traitement spécifique utilisé pour les eaux de mer et les eaux souterraines, La deuxième méthode est le traitement classique effectué également à la station de traitement de l'eau de TARGUIST pour les eaux naturelles de surface.

1. Etapes de traitement classique de l'eau

Le traitement classique de l'eau peut être divisé en deux parties : prétraitement et clarification.

1. Prétraitement

Lorsque l'eau brute est fortement polluée ou qu'elle varie beaucoup en qualité, elle demande souvent un prétraitement qui lui permettra de poursuivre la filière de potabilisation aussi la protection de ces divers éléments (pompes, ouvrages de traitement...). Le prétraitement consiste essentiellement à séparer les particules en suspension et à réduire la teneur de certaines substances dissoutes.

Il est composé des étapes suivantes :

Dégrillage

Il permet d'évacuer et d'arrêter les matières grossières (5 à 10 cm) pour protéger les ouvrages du bouchage. Le dégrillage assure également l'efficacité des traitements qui le suivent.

Débourbage

Permet d'éliminer la boue et les limons (0,05 à 2 cm) pour réduire les MES à une valeur inférieure à 2 g/l.

> Pré-chloration

Les objectifs de cette étape sont : l'élimination de certains micro-organismes, oxydation de Fer et du Manganèse (Mn) et élimination des précurseurs organiques comme les substances humiques.

La dose nécessaire pour effectuer cette opération on la détermine par l'essai de la demande en chlore.

> Aération

Les objectifs de l'aération sont : élimination des gaz en excès, diminuer les odeurs indésirables, oxydation de certains composés réducteurs comme le Fer et le Manganèse.

2. Clarification

La clarification par les traitements physico-chimiques a pour objectif de favoriser la séparation eau/particules ainsi l'élimination partielle des matières organiques et minérales.

Elle se compose des étapes suivantes :

Coagulation-Floculation

<u>Coagulation</u>: c'est la neutralisation des charges électriques des particules colloïdes pour les déstabiliser. Cette étape se fait en ajoutant un coagulant: Sulfates d'alumine ou chlorure ferrique.

<u>Floculation</u>: l'eau est lentement brassée, permettant ainsi aux particules de s'agglomérer et de former des amas de plus en plus gros. Leur masse élevée permet ensuite de se déposer plus rapidement dans le fond du bassin sous l'effet de la gravité.

Les conditions optimales de coagulation-floculation (dose du coagulant et pH) sont définies par le test en laboratoire : Jart-test.

> Décantation

La décantation est un procédé physique basé sur la gravité, on l'utilise afin de permettre le dépôt des particules en suspension dans l'eau. Ces particules sont dans l'eau brute ou résultent de la floculation.

> Filtration

C'est un procédé physique permettant de clarifier l'eau contenant des MES à travers un sable (filtre monocouche), elle permet aussi l'enlèvement de la couleur, l'odeur, Fe²⁺, Mn²⁺ et certains micro-organismes (les clostridiums).

> Désinfection

A la fin du traitement, on effectue une désinfection qui permet l'élimination des microorganismes pathogènes (bactéries et virus). On utilise souvent le chlore.

Il est important que ce traitement persiste tout au long du réseau, afin que les germes ne puissent pas se développer dans les canalisations où l'eau peut séjourner plusieurs jours.

2. Réactifs utilisés dans le traitement de l'eau

Les réactifs sont stockés dans la salle des réactifs, préparés dans des bacs (ces derniers sont constitués d'un bassin d'eau et d'un ventilateur pour le mélange des réactifs avec l'eau), refoulés et injectés dans le bassin de l'ouvrage à l'aide des groupes (moteur + pompes).

• Sulfate d'alumine (Al₂(SO₄)₂, 18H₂O)

C'est un coagulant qui a pour buts la neutralisation de la charge électrique des matières en suspension dans l'eau, le piégeage de ces matières dans les hydroxydes insolubles et formation ainsi des agglomérats qui acquièrent progressivement dans les floculations des dimensions et un poids suffisants pour assurer leur décantation par gravité.

Le sulfate d'alumine est le plus utilisé comme coagulant vu son prix, sa facilité pour le stockage et sa disponibilité au Maroc.

• Chlorure ferrique (FeCl₃)

Pour diminuer l'alcalinité élevée à certaine époque de l'eau de barrage.

• Le Chlore

Utilisé pour son pouvoir oxydant et bactéricide.

Alginate ou polyélectrolyte

C'est un adjuvant qui assure la cohésion entre les particules (catalyseurs). On l'ajoute lorsque la température est très basse.

• Charbon actif

Il est employé pour éliminer les micropollutions et aussi les mauvais gouts, les couleurs et les odeurs.

• La chaux

Permet la correction du pH en cas de besoin (pH=< 6,5).

• Permanganate de potassium (KMnO₄)

Son rôle est d'éliminer le Manganèse qui se présente parfois en excès dans l'eau, selon la réaction suivante :

$$3Mn^{2+} + 2KMnO_4$$
 \longrightarrow $5MnO_2 + 2K^+ + 4H^+$

Le Manganèse peut s'oxyder par le Chlore ou l'oxygène de l'air suivant la réaction :

$$3Mn^{2+} + O_2 + 2H_2O$$
 \longrightarrow $2MnO_2 + 4H^+$

3. Détermination des doses des réactifs de traitement

1. Essai de décantabilité

Pour déterminer les doses des réactifs utilisés dans l'étape de débourbage on se base sur le principe de décantation : on laisse l'eau décanter pendant 2 heures, si le résultat est bon, on procède à une décantation avant tout traitement pour diminuer le coût du traitement.

2. Demande en chlore

La détermination de la dose en chlore nécessaire pour éliminer les matières organiques et les micro-organismes, se fait par deux parties :

- **Premièrement** : la détermination du degré chlorimétrique de l'eau de javel

Principe

En milieu acide, l'hypochlorite est décomposé avec dégagement du chlore qui déplace l'iode d'une solution d'iodure de potassium, l'iode libéré est dosé par une solution titrée de thiosulfate de sodium.

Réactifs:

- Solution d'iodure de potassium 10 %

- Acide acétique 10 %, 9N.

- Empois d'amidon

- Thiosulfate de sodium N/10.

❖ Mode opératoire

On introduit successivement dans un erlenmeyer 1 ml de l'eau de javel, 10 ml de solution

d'iodure de potassium et 10 ml d'acide acétique, 10 gouttes d'empois d'amidon.

On titre l'iode libéré par le thiosulfate de sodium N/10 jusqu'à une coloration jaune pâle.

Expression des résultats

Le poids en gramme de chlore par litre est donné par la formule : $\frac{V1*3,55}{V2}$

V1 : volume en ml de thiosulfate de sodium N/10

V2 : volume en ml de la prise d'essai d'hypochlorite

Deuxièmement : la détermination de la demande en chlore

Mode opératoire

On dilue la solution d'hypochlorite avec l'eau distillée de façon à avoir une solution étalon

de 0,1 mg/l, on prépare 10 flacons en verre de 150 ml de volume, que l'on numérote. On

introduit dans chacun des flacons 100 ml d'eau à analyser, puis à l'aide d'une pipette, on met

des quantités connues de solution chlorée croissantes de flacon en flacon de façon à avoir des

concentrations choisies en chlore actif.

On abandonne les flacons à l'obscurité pendant 30 min après les avoir bouchés et agités. Au

bout d'exactement 30 min, on dose le chlore résiduel par le comparateur de chlore en

introduisant le **DPD**.

14



Figure 5 : Comparateur de Chlore

***** Expression des résultats

On construit une courbe en portant sur l'abscisse la concentration choisie en Chlore actif introduit et en portant sur l'ordonnée la concentration en Chlore résiduel au bout de 30 min.

La demande en Chlore de l'eau est équivalente à l'abscisse du point optimal (break-point).

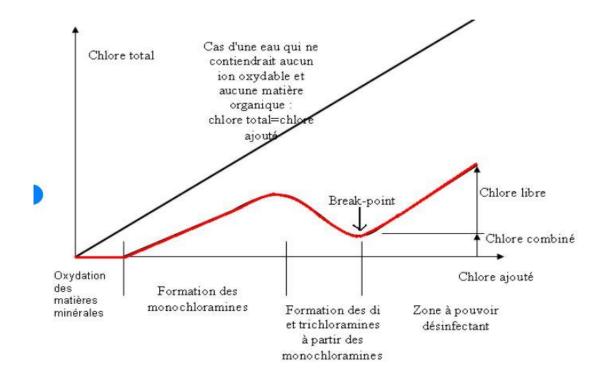


Figure 6 : point critique de la chloration

3. Essai de floculation : jar test

✓ Principe

A pour objectif la détermination de la nature et les doses probables des réactifs permettant de clarifier dans la station de traitement, l'essai doit être réalisé le plutôt possible après prélèvement à une température voisine de celle que celle que possédera effectivement l'eau au cours de son traitement industriel.

Avant d'entreprendre le jar-test un certain nombre de déterminations doit être effectué sur l'eau brute, celles-ci concernent :

- pH, alcalinité (TA et TAC)
- Turbidité, turbidité colloïdale.
- Température de l'eau au moment de l'essai.
- La demande en chlore de l'eau à traiter et son chlore résiduel.
- Oxydabilité à chaud en milieu acide.
- Les MES (si l'eau brute est trop turbide)
- Le Manganèse

✓ Réactifs

Solution mère des réactifs possibles à ajouter, dans notre cas : le désinfectant (chlore) et le coagulant (sulfates d'alumine).

✓ Matériels utilisés

- Floculateurs de laboratoire avec agitateurs à hélice entrainés par un moteur électrique à vitesse variable en continu (jar-test).
- Bain marie (oxydabilité à chaud).
- Verre de laboratoire (6 béchers en verre de 1L).
- Papier filtre bande blonde d'une faible précipitation.



Figure 7 : Essai de floculation (jar-test)

✓ Mode opératoire :

- 1L d'eau brute dans chaque bécher placé au-dessous des hélices.
- Injection d'une dose de chlore correspondante à la demande en chlore.
- Agitation rapide (120 tours/min) pendant 2 min.
- Repos 30 min, puis agitation rapide en ajoutant rapidement les quantités des doses croissantes du réactif choisi (sulfates d'alumine) et une dose stable des autres réactifs comme les adjuvants (alginate poly-électrolyte, permanganate de potassium...).
- Agitation lente (40 trs/min) pendant 20 min, on note :
- ✓ L'apparition des premiers flocs.
- ✓ L'aspect des flocs (moyens, bons, excellents, petits)
- ✓ Estimation de la vitesse de sédimentation (rapide, moyenne, lente).
- Repos 30 min pour la décantation des flocs, puis on mesure le pH, l'oxydabilité, la turbidité, et le chlore résiduel des 6 béchers de l'eau décantée ainsi le pH de saturation du meilleur bécher.
- Et finalement, filtration de l'eau décantée par papier filtre (bande blanche) mesurant la turbidité et TAC de l'eau filtrée ainsi le TAC de saturation du meilleur bécher.

II. Analyses physiques

1. Température

La température de l'eau est un paramètre de confort pour les usagers. Elle permet également de corriger les paramètres d'analyse dont les valeurs sont liées à la température (la conductivité notamment).

La température doit être mesurée au moment du prélèvement.

Elle varie selon l'origine de l'eau, l'activité chimique et la pollution.

2. Turbidité

Principe

La turbidité d'une eau constitue un paramètre essentiel de sa qualité, elle est due à la présence des matières en suspension finement qui la trouble divisées : argiles, matières organiques, inorganique. Est une expression des propriétés optiques d'une eau à absorber ou diffuser de la lumière.

On mesure la turbidité par la méthode normalisée néphélométrie avec une unité NTU, la turbidité est un paramètre physicochimique sensible et pour cela sa mesure doit être faite le plus vite possible (10 seconds) et dans les 24 heures qui suivent le prélèvement.

Tableau 1 : Classification des eaux en fonction de la valeur de la turbidité (normes marocaines)

| NTU<5 | Eau clair |
|--|------------------------|
| 5 <ntu<30< td=""><td>Eau légèrement trouble</td></ntu<30<> | Eau légèrement trouble |
| NTU>30 | Eau trouble |

Cet instrument envoie un rayon de lumière à travers un échantillon d'eau et mesure la quantité de lumière qui passe à travers l'eau par rapport à la quantité de lumière qui est réfléchie par les particules dans l'eau.

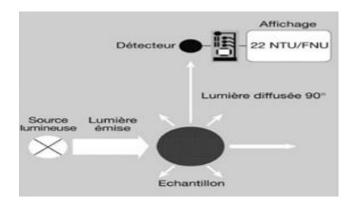


Figure 8 : Principe de fonctionnement d'un turbidimètre

Matériels: Turbidimètre, Une cuvette, Bécher, Pissette, Papier Josef, Echantillon **Mode opératoire**:

- o Rincer la cuvette par l'échantillon
- o Remplir la cuvette jusqu'à sa limite indiquée sur elle par l'échantillon
- o Essuyer avec du papier Josef
- o Placer la cuvette dans l'appareil (turbidimètre), puis on lit la valeur affichée.



Figure 9: Turbidimètre

3. Conductivité électrique

Principe

Il s'agit de la mesure de la capacité de l'eau à conduire un courant électrique, elle est liée à la nature et à la concentration des matières dissoutes dans l'eau, sa valeur varie en fonction de la présence d'ions chargés, leur concentration et leur mobilité ainsi de la température de

l'échantillon. Les mesures se font en micro-siemens par mètre (μ s/m) à l'aide d'un conductimètre.

La conductivité permet donc d'apprécier la salinité de l'eau.

- **♦ Matériel : Bécher**, conductimètre, solution étalon (KCl), pissette, échantillon.
- **❖** Mode opératoire
- → Rincer l'électrode de l'appareil par l'eau distillée avant la manipulation
- → Verser l'échantillon dans le bécher
- → Emerger l'électrode dans le bécher qui contient l'échantillon

Après quelques minutes on lit la valeur affichée sur le cadran de l'appareil



Figure 10 : Conductimètre

4. Potentiel d'Hydrogène : pH

Principe

C'est l'un des plus importants paramètres opérationnel de la qualité de l'eau, il donne le degré d'acidité ou d'alcalinité par la détermination des activités des ions hydrogène H⁺ dans l'eau.

 $pH = -log[H^+]$

Le tableau ci dissous présente la nature des eaux d'après leur pH.

Tableau 2 : Classification des eaux d'après leur pH

| pH<5 | Acidité forte : présence d'acides minéraux ou organiques dans | |
|--|---|--|
| | les eaux naturelles | |
| pH=7 | pH neutre | |
| 7 <ph<8< th=""><th>Neutralité approchée</th></ph<8<> | Neutralité approchée | |
| 5,5 <ph<8< th=""><th colspan="2">Majorité des eaux souterraines</th></ph<8<> | Majorité des eaux souterraines | |
| pH=8 | Alcalinité forte, évaporation intense | |

- ❖ Matériel: Bécher, pH-mètre, échantillon, solution tampon, pissette (eau distillée).
- **❖** Mode opératoire :
- → L'électrode d'appareil doit être rincée par l'eau distillée avant la manipulation ;
- → On l'émerge l'électrode de l'appareil dans le bécher contient l'échantillon ;
- → On laisse quelque minute pour stabiliser la valeur de pH
- → On lit le résulte indiqué sur l'écran de l'appareil.



Figure 11: Mesure de pH

III. Analyses chimiques

1. Chlore résiduel

Principe

Le chlore résiduel ou le chlore libre présent dans l'eau sous formes de HClO⁻ et ClO⁻, est utilisé pour la désinfection d'eau au cour de leur parcours au niveau du réseau de distribution, le chlore libre est décelé par la DPD1 qui donne une coloration rose à l'eau et un comparateur

de chlore résiduel, cet appareil est composé d'un disque qui porte des filtres à couleurs connues des solutions étalons et des chiffres qui exprimes les concentration de chlore résiduel.

- ❖ Matériel : Comparateur à disque coloré, tube, DPD NO1, échantillon.
- **❖** Mode opératoire :

On remplit le tube par 10ml de l'eau traitée, on ajoute le comprimé DPD1 à l'échantillon puis on agite pour homogénéiser, après on place la cuvette dans le comparateur et on effectue la lecture de la concentration de chlore résiduel par la comparaison des colorations.



Figure 12 : Mesure du Chlore résiduel

2. Oxydabilité

Il s'agit de mesurer la contamination de l'eau par les matières organiques à partir de la détermination de la quantité d'oxygène nécessaire pour l'oxydation de ces matières et les substances oxydées qui existent dans l'eau, elle est effectuée par permanganate de potassium (KMnO₄) à chaud suivant l'acidité du milieu et la température (100°C).

Matériel:

Eprouvette de 100 ml, pipette de (1, 2, 10 ml), ballon rodé de 250 ml, bain marin à 100°C, réfrigérant, burette (KMnO₄), pince à ballon.

* Réactifs :

Acide sulfurique H_2SO_4 (CC), acide oxalique $H_2C_2O_4$ (N/100), permanganate de potassium KMnO₄ (N/100), échantillon.

❖ Mode opératoire

- → Verser dans un ballon rodé 100 ml de l'échantillon (l'eau brute ou l'eau traitée)
- → Additionner 2 ml d'acide sulfurique concentré

- → Ajouter 10 ml de KMnO₄, puis on chauffer au bain marie à 100°c pendant 13 min.
- Après ajouter 10 ml d'acide oxalique qui permet la décoloration de permanganate de potassium, et titrer par KMnO₄ jusqu'à l'apparition d'une première teinte rose.
- → Préparer témoin, avec 100 ml d'eau distillée, 2 ml d'acide sulfurique concentré, plus de 10 ml d'acide oxalique et on doser par KMnO₄ jusqu'à la première teinte rose.

Les réactions chimiques :

$$H_{2}C_{2}O_{4} \iff 2CO_{2}+2e^{-}+2H^{+}$$

$$MnO_{4}^{-}+8H^{+}+5e^{-} \iff Mn^{2+}+4H_{2}O$$

$$2MnO_{4}^{-}+5H_{2}C_{2}O_{4}+6H^{+} \implies 2Mn^{2+}+10CO_{2}+8H_{2}O$$

Puis on calcule l'oxydabilité à partir de la relation suivante :

Oxydabilité
$$(mg/l) = [(A+B-C) \times 8]/C$$

A : Volume de KMnO₄ ajouté au début (10 mL)

B : Volume de KMnO₄ ajouté jusqu'au l'apparition de la première teinte rose.

C: Volume de KMnO₄ utilisé dans le témoin pour titrer 10 mL d'acide oxalique

8 : constante, où 1ml de KMnO₄ neutralise 8mg d'O₂.

3. Détermination de la dureté (TH)

Principe

La Dureté TH ou titre hydrotimétrique d'une eau correspond à la somme des concentrations en cation métallique à l'exception de ceux des métaux alcalins et de l'ion hydrogène

La dureté est l'indicateur de minéralisation de l'eau, elle est surtout due aux ions de Calcium (Ca^{2+}) et Magnésiums (Mg^{2+}), elle est exprimée en mg/l.

On distingue entre:

- Le titre hydrométrique total : correspond à la somme des concentrations calcique et manganésienne ;
- Le titre hydrométrique calcique : correspond à la teneur globale en sels de calcium ;
- Dureté magnésienne : correspond à la teneur globale en sels de magnésium.

Les eaux sont classées suivant le titre hydrotimétrique (TH) :

- Eaux douces : 0<TH<60 mg/l

- Eaux moyennement dures : 60<TH<120 mg/l

- Eaux dures : 120<TH<180 mg/l

❖ Matériel: Erlenmeyer, pipette de 5 ml, fiole, eau distillé, spatule, burette (EDTA).

* Réactifs:

Solution tampon de TH, hydroxyde de sodium (NAOH), indicateur coloré (NET), indicateur coloré de calcium (ACC), échantillon.

***** Mode opératoire :

Tableau 3 : Mode opératoire de dureté total et calcique

| Dureté totale | Dureté calcique |
|--|---|
| - 100 mL d'échantillon | - 100 mL d'échantillon |
| - 5 mL de solution tampon | - 5 mL de l'hydroxyde de sodium |
| - Petite pincée de noir erio- | (NaOH) |
| chrome T (coloration violette) | - Pointe de spatule d'indicateur coloré |
| - Titrage avec EDTA (0,02 N) | (coloration rose) |
| | - Titrage avec EDTA (0,02 N) |
| Dosage jusqu'au virage de la couleur violet vers le bleu | Dosage jusqu'au virage de la couleur rosâtre vers la bleue. |

La dureté du magnésium : $(TH_{mg}^{2+}) = TH-TH_{ca}^{2+}$

Avec:

 $TH_{ca^{2+}}(\frac{\text{méq}}{1}) = V_{tb} \times 0.4 \text{ (méq/l)}$

4. Oxygène dissous O2

La concentration en oxygène dissous est parmi les plus importants paramètres de la qualité des eaux pour la vie aquatique. L'oxygène dissous dans les eaux de surface provient essentiellement de l'atmosphère et de l'activité photosynthétique des algues et des plantes aquatiques.

Sa concentration est exprimée en mg/l, et est mesuré par un oxymètre ou par la méthode de Winkler.

• Principe de la méthode de Winkler

Le chlorure de manganèse absorbe complétement l'oxygène présent pour former le chlorure manganique insoluble, sous l'action de l'acide chlorhydrique ce dernier oxyde l'iodure alcalin préalablement introduit. Le titrage de l'iode libéré se fait par le thiosulfate de sodium.

- Mode opératoire
- 250 ml d'échantillon sans bulles d'air ;
- 1 ml d'iodure alcalin;
- 1 ml de chlorure de manganèse ;
- 5 ml de HCl;
- Agitation;
- Titrage de 100 ml d'échantillon avec le thiosulfate de sodium.
 (Na₂S₂ + 5 H₂O) de 0,02 N (incolore).

5. Chlorures

Les chlorures sont présents à l'état naturel en raison de l'altération météorique des roches et des sols, ils sont dosés en milieu acide par le nitrate mercurique (Hg(NO₃)₂) en présence d'indicateur (le diphénylcorbazone et le bleu de bromophénol avec l'alcool 35 °).

Dans l'eau, le chlorure n'a ni odeur, ni couleur, mais peut procurer un gout salé.

- Mode opératoire
- 100 ml d'échantillon
- 0,5 ml d'indicateur de pH
- On ajoute goutte à goutte HNO₃ jusqu'à coloration jaune.
- Titrage avec le nitrate mercurique N/10 (coloration violette).

IV. Analyses bactériologiques

Le contrôle de la qualité de l'eau de consommation doit s'effectuer non seulement au point de vue physico-chimique, mais aussi de point de vue bactériologique à fin de ne pas livrer aux consommateurs une aux polluée contenant des germes pathogènes.

Donc les analyses bactériologique de l'eau ont pour but de mettre en évidence la présence soit responsables d'infections humains redoutables.

Les analyses bactériologie dépendent de la nature de l'eau à analyser (eau brute ou eau traitée).

Tableau 4 : Type des méthodes d'analyse et les bactéries recherchés

| Méthode | Type | Bactérie recherchée | Milieu de culture |
|-------------------------------|---------------|---|---|
| d'analyse | d'échantillon | | |
| Nombre la | Eau Brute | -Escherichia coli | -Rothe : Test Présomptif pour |
| plus probable | | -coliforme | E. Intestinaux. |
| (NPP) | | -germe revivifiable | -Lauryl: Test présomptif pour |
| | | -entérocoque | coliforme et E.Coli |
| | | intestinaux | -Vert brillant : Test conformatif pour |
| | | -Clostridium | Coliforme. |
| | | | -Ec medium: Test conformatif pour |
| | | | Escherichia coli. |
| Memebrane filtrant (MF) | Eau traité | -Escherichia coli -coliforme -entérocoque intestinaux -entérocoque intestinaux -Clostridium | -Tergitol: pour E.Coli et Coliforme. -Slanetz: pour E.Coli. -TSC: Clostridium |
| Incorporation en gélose | Eau traitée | -Clostridium | -TSC |

CHAPITRE III : VALIDATION DE LA MÉTHODE DE DOSAGE VOLUMÉTRIQUE DE L'ALCALINITÉ DES EAUX

I. Généralités et notions statistiques

1. Définition

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

La validation d'une méthode fait partie du processus de mise en œuvre d'une nouvelle technique d'analyse, il s'agit d'un objectif important pour le laboratoire du fait de la mise en place des systèmes d'assurance qualité, et l'étape ultime du développement d'une nouvelle méthode analytique avant son application en analyse de routine.

La Validation est fondée sur une analyse statistique basée sur un certain nombre de critères aboutissant à des méthodes analytiques permettant de donner des résultats fiables.

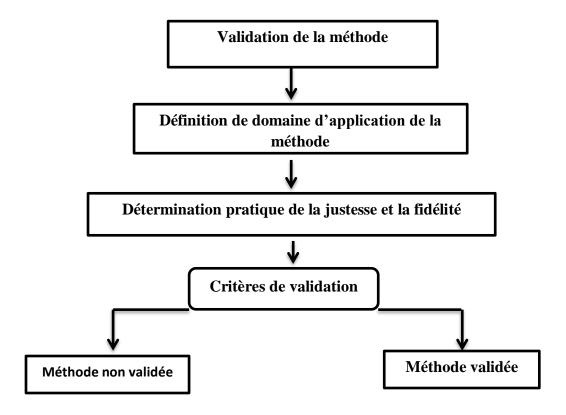


Figure 13 : Etapes de la démarche de validation

2. Critères de la validation

Les critères de validation d'une méthode d'analyse sont les suivants :

- Limite de détection d'une méthode (LDM) ;
- Limite de quantification d'une méthode (LQM) ;
- Fidélité (Réplicabilité, Répétabilité);
- Sensibilité (ne s'applique pas);
- Justesse ;
- Limite de linéarité (ne s'applique pas) ;
- Pourcentage de récupération (ne s'applique pas).

3. Notions statistiques

Nous allons voir certaines notions statistiques dans le but de simplifier les différents symboles utilisés lors du traitement des données obtenues expérimentalement.

La moyenne:

La moyenne arithmétique d'une variable notée \overline{X} et le rapport entre la somme des valeurs prises par la variable et le nombre total de mesures effectuées.

$$\overline{X} = \frac{\sum_{i=1}^{n} X_i}{n}$$

La variance :

La dispersion des valeurs Xi autour de leur moyenne est obtenue en calculant la variance.

$$S^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \overline{X})^2}{n-1}$$

Ecart type:

L'écart type de l'échantillon, est une mesure de précision, et est égale à la racine carrée de la variance.

$$S = \sqrt{S^2} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \overline{X})^2}{n-1}}$$

II. Validation de la méthode de dosage volumétrique de l'alcalinité des eaux

1. Titre d'alcalinité

1. Introduction

L'alcalinité est due principalement à la présence des ions carbonates, bicarbonates, et hydroxydes, cette méthode de dosage est destinée à analyser des eaux naturelles (traitées ou brute), c'est une technique d'analyse volumétrique, basée sur la neutralisation d'un certain volume d'échantillon par un acide minéral en présence d'un indicateur coloré.

2. Définition

TA: titre alcalimétrique simple mesure la teneur de l'eau en hydroxydes et la moitié de carbonates présentes, TA correspond à la neutralisation des ions hydroxydes OH⁻ et la transformation de la moitié des ions carbonates CO₃²- en hydrogénocarbonates HCO₃⁻ par un acide fort en présence d'un indicateur coloré phénolphtaléine.

$$TA = [OH^{-}] + \frac{1}{2}[CO_{3}^{2-}]$$

$$OH^{-} + H^{+} \longrightarrow H_{2}O$$

$$CO_{3}^{2-} + H^{+} \longrightarrow HCO_{3}^{-}$$

TAC: titre alcalimétrique complet ou dureté temporaire, TAC correspond à la teneur de l'eau en hydroxydes, carbonates, hydrogénocarbonates. La méthode consiste sur la neutralisation par un acide fort des ions OH⁻ et la transformation des ions HCO₃⁻ en H₂CO₃ en présence d'un indicateur coloré hélianthine.

$$TAC = [OH^{-}] + [HCO_{3}^{-}] + [CO_{3}^{2-}]$$

$$OH^{-} + H^{+} \longrightarrow H_{2}O$$

$$H^{+} + CO_{3}^{-} \longrightarrow HCO_{3}^{-}$$

$$H^{+} + HCO_{3}^{-} \longrightarrow H_{2}CO_{3}$$

TAC et TA permettent de déterminer les concentrations d'une eau en bicarbonates, carbonates, et éventuellement en hydroxydes.

3. Mode opératoire

Tableau 5 : Détermination de TAC et TA

| Détermination de l'alcalinité simple TA | Détermination de l'alcalinité complète TAC |
|---|--|
| - On introduit dans un erlenmeyer 100ml | - Ajouter 3 gouttes d'hélianthine à la |
| d'eau brute. | solution sur laquelle a été déterminée |
| - On Ajoute 1 goutte de phénolphtaléine | l'alcalinité simple. |
| et on agite. | - Continuer à titrer par HCl jusqu'au |
| - S'il ne se produit pas une coloration | changement de couleur du jaune au |
| rose donc l'alcalinité est nulle TA= 0 | jaune orange. |
| (pour le pH<8,30). | |
| - S'il se produit une coloration rose, | |
| l'eau est alcaline on détermine alors son | |
| TA par l'acide chlorhydrique 0,1N. | |

Au point d'équivalence : $N_aV_a=N_bV_b$ \longrightarrow $N_b=N_aV_a/V_b$

$$N_b = 0.1* V_a/100$$
 $N_b = 10^{-3}* V_a (\acute{e}q/l)$

Donc: $N_b = V_a \text{ (m\'eq/l)}$

TA= Tb en méq/l

Avec $1\text{méq/l} = 5^{\circ}\text{F}$

Tb : tombé de burette lors de la détermination du TA

$$TAC = (Tb + Tb') \times 5^{\circ}F$$

Tb': tombé de burette lors de la détermination du TAC





Figure 14 : Avant (à gauche) et Après (à droite) le dosage de TAC

4. Préparation du matériel de référence (étalon)

Solution – étalon 200 még/l:

- Sécher environ 25g de Na₂CO₃ pendant 4h dans une étuve de 105°C;
- Laisser refroidir;
- Peser précisément 10,6 g de Na₂CO₃ et le dissoudre dans 200ml de l'eau distillée ;
- Transférer dans une fiole de 1000 ml et enfin compléter au trait de jaugée avec l'eau distillée.

Solution-étalon de contrôle : matériau de référence (MR) 2méq/l :

- 1 ml de la solution mère 200méq/l dans une fiole de 100 ml;
- Compléter au trait avec de l'eau distillée.

2. Objectif de validation

Cette méthode s'applique à la validation des méthodes physico-chimiques déjà existantes elle est utilisée comme base requise lors d'une validation, c'est l'ensemble des opérations nécessaires pour prouver que le protocole est suffisamment exact et fiable pour avoir confiance dans les résultats fournis.

Toutes les méthodes réalisées par les laboratoires sont validées pour le domaine d'application prévu en fonction des éléments suivants :

- Limites de détection ;
- Limites de quantification ;
- Fidélité;
- Justesse.

Limite de détection d'une méthode LDM :

C'est la plus petite concentration où la teneur de l'analyte pouvant être détectée, mais non quantifiée comme une valeur exacte dans les conditions expérimentales décrite de la méthode, elle est équivalent à 3 fois l'écart type calculé à partir de 10 mesures effectués sur des solutions témoins ou sur des solutions étalons.

Limite de quantification d'une méthode LQM :

C'est la concentration minimale de l'analyse dans un échantillon, qui peut être quantifiée dans les conditions expérimentales décrites avec exactitude (justesse+ fidélité).

❖ Fidélité :

Exprime l'étroitesse de l'accord entre les résultats provenant de multiples prises d'essais d'un échantillon dans des conditions déterminées, selon l'exécution de l'essai, cette caractéristique s'exprime sous forme de la réplicabilité, répétabilité.

> Réplicabilité :

Correspond à l'étroitesse de l'accord entre les résultats individuels obtenus sur le même échantillon soumis à l'essai dans le même laboratoire exécuté par le même analyste, même appareil pendant le même jour.

> Répétabilité :

Variabilité des résultats individuels obtenus sur le même échantillon soumis à l'essai dans le même laboratoire mais dont au moins l'un des éléments suivants est différent : l'analyste, le jour.

❖ Justesse :

Correspond à l'étroitesse de l'accord entre la valeur certifiée par un organisme reconnu et le résultat moyen qui serait obtenu.

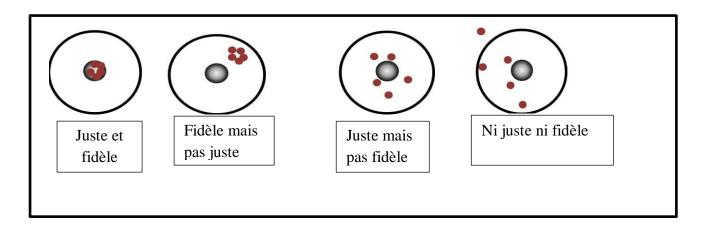


Figure 15 : notions de justesse et de fidélité

III. Résultats et discussion

1. Résultats obtenus

On ne détaillera pas les calculs statistiques dans ce rapport, mais on contentera de les appliquer. En effet, les tests statistiques sont réalisés par des feuilles de calcul sur « Excel » doit être validé entre les résultats obtenus par les calculs automatiques et ceux obtenues par le calcul manuel.

1. Limites de détection d'une méthode(LDM)

Pour étudier la LDM, on fait une dilution d'échantillon (eau brute) cinq fois et on répète la mesure de concentration 10 fois, les résultats sont indiqués sur le tableau suivant :

Tableau 6 : Résultats analytiques de la limite de détection

| LDM (eau brute diluée) | | | |
|------------------------|----------------|---------------------|------------|
| essai | date d'analyse | résultat analytique | sommaire |
| 1 | 15/04/2021 | 0,6 | moyenne |
| 2 | 15/04/2021 | 0,6 | 0,585 |
| 3 | 15/04/2021 | 0,6 | écart type |
| 4 | 15/04/2021 | 0,55 | 0,02415229 |
| 5 | 15/04/2021 | 0,6 | LDM |
| 6 | 15/04/2021 | 0,55 | 0,07245688 |
| 7 | 15/04/2021 | 0,6 | LQM |
| 8 | 15/04/2021 | 0,55 | 0,24152295 |
| 9 | 15/04/2021 | 0,6 | ratio |
| 10 | 15/04/2021 | 0,6 | 8,07376704 |

2. Fidélité (réplicabilité, répétabilité)

a) Réplicabilité

On répète la mesure de concentration d'un même échantillon 10 fois (n=10), même opérateur, même jour dans les mêmes conditions.

Tableau 7 : Résultats analytiques de la réplicabilité

| | Réplicabilité | | |
|-------|---------------|---------------------|-------------------|
| | date | | |
| essai | d'analyse | résultat analytique | sommaire |
| 1 | 16/04/2021 | 0,6 | moyenne |
| 2 | 16/04/2021 | 0,6 | |
| 3 | 16/04/2021 | 0,55 | 0,575 |
| 4 | 16/04/2021 | 0,6 | écart type |
| 5 | 16/04/2021 | 0,55 | |
| 6 | 16/04/2021 | 0,55 | 0,026352314 |
| 7 | 16/04/2021 | 0,6 | Réplicabilité |
| 8 | 16/04/2021 | 0,55 | Int. Conf 95 .% |
| 9 | 16/04/2021 | 0,6 | |
| 10 | 16/04/2021 | 0,55 | 0,0188 ± 0,032782 |

b) Répétabilité

On suit la même procédure pour la répétabilité, et on effectue 10 (n=10) mesures pour le même échantillon dans des jours différents.

Tableau 8 : résultats analytiques de la répétabilité effectués dans différents jours

| | Répétabilité | | |
|-------|----------------|---------------------|-------------------|
| essai | date d'analyse | résultat analytique | sommaire |
| 1 | 15/04/2021 | 0,6 | moyenne |
| 2 | 16/04/2021 | 0,55 | |
| 3 | 19/04/2021 | 0,6 | 0,57 |
| 4 | 20/04/2021 | 0,6 | écart type |
| 5 | 21/04/2021 | 0,5 | |
| 6 | 22/04/2021 | 0,6 | 0,03496 |
| 7 | 23/04/2021 | 0,55 | Répétabilité |
| 8 | 26/04/2021 | 0,55 | Int. Conf 95 .% |
| 9 | 27/04/2021 | 0,55 | |
| 10 | 28/04/2021 | 0,6 | 0,0249 ± 0,043684 |

3. Justesse

On effectue 10 mesures sur une solution étalon MR (matériau de référence) de concentration connue (2méq/l) afin de calculer l'erreur relative ainsi que la justesse.

| échantillon étalon MR 2 méq/l | | | |
|-------------------------------|----------------|---------------------|-------------------|
| essai | date d'analyse | résultat analytique | sommaire |
| 1 | 21/04/2021 | 1,95 | valeur vraie |
| 2 | 21/04/2021 | 1,90 | 2 |
| 3 | 21/04/2021 | 1,85 | moyenne |
| 4 | 21/04/2021 | 1,80 | 1,93 |
| 5 | 21/04/2021 | 1,90 | écart type |
| 6 | 21/04/2021 | 2,00 | 0,0675 |
| 7 | 21/04/2021 | 1,95 | erreur relative % |
| 8 | 21/04/2021 | 2,00 | 3,5 |
| 9 | 21/04/2021 | 2,00 | Justesse % |
| 10 | 21/04/2021 | 1 95 | 96 5 |

Tableau 9 : résultats analytiques de la justesse

2. Interprétation des résultats

1. Estimation de la LDM

Cette étape comporte l'analyse d'échantillon suivant tous les processus analytiques (préparation et dosage) da la méthode à valider, l'utilisation d'échantillon à faible concentration est préférable :

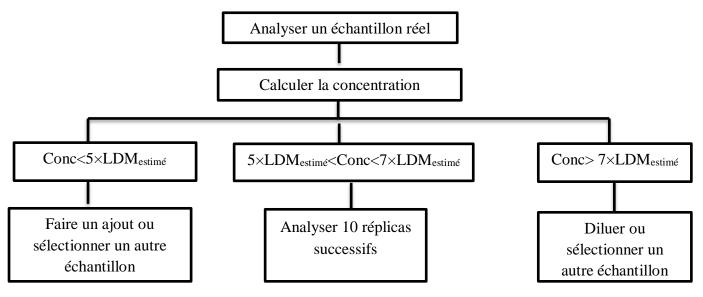


Figure 16: Estimation de LDM

On estime que la LDM _{estimée} = 0,09 méq/l (donnée par le laboratoire)

Comme la concentration de l'échantillon est supérieure à 7×LDM_{estimée}, donc on fait une dilution 1/5 pour diminuer la concentration d'échantillon (eau brute). Pour se faire, on rajoute une quantité de solvant (eau distillée), nous obtenons : [TAC] =0,6 méq/l

5×LDM_{estimée}<0,6<7×LDM_{estimée}

2. Etablissement de la LDM

La limite de détection est équivalente à trois fois l'écart type calculé à partir d'au moins 10 mesures effectuées sur un échantillon, pour que la valeur de ce dernier (LDM $_{cal}$) soit proche de la valeur de LDM $_{estimé}$.

LDM = $3 \times S$

LDM calculé = 0.072

3. Evaluation du ratio de conformité

Le calcul du ratio de conformité permet de déterminer la validité d'une démarche pour l'établissement d'une limite de détection. Si le résultat du ratio R est inférieur à 4, il faut recommencer la procédure d'établissement de la limite de détection avec un échantillon qui a une concentration plus haute.

Interprétation de la valeur de ratio de conformité R.

Si $4 \le R \le 10$: la concentration choisie est adéquate.

Si 4> R : Ce ratio indique que la limite réelle de détection de la méthode est plus élevée que la limite de détection estimée lors des essais. Dans ce cas reprendre les essais en choisissant un autre échantillon de concentration plus élevée que la première.

Si R> 10 : Ce ratio indique que la limite réelle de détection de la méthode est plus basse que la limite de détection estimée lors des essais, Dans ce cas reprendre les essais en choisissant un autre échantillon de concentration plus faible que la première.

$$R = \frac{\overline{X}}{LDM_{cal}}$$

D'après notre calcul R=8,07, donc la concentration choisie pour déterminer la LDM est adéquate car : $4 \le R \le 10$.

4. Limite de quantification d'une méthode(LQM)

C'est la concentration équivalente à 10 fois l'écart type obtenu lors de l'établissement de la

LDM.

$$LQM = 10 \times S$$

LQM: limite de quantification d'une méthode;

S : écart type.

LQM = 0.24

5. La fidélité de la méthode

Les deux méthodes de la fiabilité (répétabilité et réplicabilité) sont déterminées par l'analyse de plusieurs réplicas, pour la réplicabilité, on travaille dans les mêmes conditions citées précédemment contrairement à la répétabilité en garde les mêmes conditions et on change le jour.

La valeur de réplicas et répéta sont déterminer à partir de l'équation suivant :

$$R \neq p = \frac{t(0,975;n-1)}{\sqrt{n}} \times S$$

Il faut se référer à un tableau statistique de la distribution de **Student** pour connaître t(0.975;n-1) (voir annexe).

Pour être confiant que la moyenne déterminée est la vraie, l'intervalle de confiance doit être calculé par la relation suivant :

$$I.C = \pm \frac{R\acute{e}p}{Moyenne} \times 100$$

D'après les résultats :

Intervalle de confiance = \pm 4,3684 % \leq 5% pour la répétabilité Intervalle de confiance = \pm 3,2782 % \leq 5% pour la réplicabilité

6. Justesse

L'erreur relative est définie par l'équation suivante :

$$Erreur \ relative = \frac{|\mathbf{v_c} - \mathbf{v_0}|}{V_C} \times \mathbf{100}$$

Avec:

V c: valeur certifiée

 V_0 : moyenne des valeurs obtenues

D'après le calcul on a :

L'erreur relative=3,5 %

D'après notre résultat l'erreur relative ne dépasse pas 5% ce qui implique que la justesse de notre méthode est vérifiée.

Conclusion générale

L'eau potable est une denrée alimentaire essentielle à la vie, sa demande augmente continuellement ce qui nécessite la construction des stations d'épuration et donc des laboratoires pour s'assurer de sa potabilité.

Le présent travail consiste à faire une étude de validation de la méthode de dosage volumétrique de l'alcalinité des eaux. Il existe plusieurs méthodes de validation des analyses, dans notre cas, la méthode utilisée s'est basée sur certains paramètres statistiques qui sont : LDM, réplicabilité, répétabilité, et la justesse et qui ont été vérifiées après calcule. La valeur de la réplicabilité est de l'ordre de 0,0188, la répétabilité est de 0,0249 avec des intervalles de confiance successivement de 3,2782 % et 4,3684 %, et enfin la justesse de 96,5 % permet de conclure que la méthode utilisée pour la détermination de l'alcalinité des eaux est validée.

Ce stage au sein de l'ONEEP m'a permis d'acquérir des connaissances sur les différents procédés physico-chimiques de traitement de l'eau et le contrôle de sa qualité. Les expériences réalisées au laboratoire m'ont permis aussi de faire un rapprochement entre ce que j'avais appris durant mon parcours universitaire et ce qui se déroule réellement dans les entreprises.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- (s.d.). Récupéré sur onep: www.onep.ma
- (s.d.). Récupéré sur water: www.water.gov.ma
- (s.d.). Récupéré sur pimido: https://www.pimido.com/business-comptabilite-gestion-management/audit/cours-de-professeur/management-qualite-validation-iso-17025-567010.html
- (s.d.). Récupéré sur wikipedia: https://fr.wikipedia.org/wiki/Tanger-T%C3%A9touan-Al_Hoce%C3%AFma
- (s.d.). Récupéré sur ilm: www.ilm.pf./analyse physico-chimique
- (s.d.). Récupéré sur ceaeq: www.ceaeq.gouv.qc.ca/accréditation/PALA/DR12VMC-protocole-valchimie.pdf

Jean RODIER, B. L. (2009). L'analyse de l'eau.

ANNEXES

Annexe : Valeurs de t de Student pour un intervalle bilatéral à un seuil de confiance

| 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 |

Résumé

Les eaux naturelles du barrage « AL JOUMOUA » subissent un traitement classique pour les rendre potables, ce traitement consiste à faire passer l'eau via une chaine d'opérations, au niveau de la station de « Targuist », dans laquelle plusieurs étapes sont mises en œuvre pour éliminer d'abord, la matière en suspension à l'aide des procédés physico-chimiques puis les microorganismes par désinfection. Ces traitements sont basés sur des mesures bien déterminées, afin de la rendre propre à la consommation.

Mes activités principales durant mon séjour au sein de la station du traitement de Targuist, ont touché tout ce qui concerne le traitement de l'eau, depuis son apport brute du barrage AL JOUMOUA, jusqu' à son refoulement aux habitants. Ces activités sont principalement :

- La découverte de système de fonctionnement de la station ;
- Le contrôle de la qualité de l'eau brute et traité.