

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
République Algérienne Démocratique et Populaire
وزارة التعليم العالي و البحث العلمي
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la recherche Scientifique
جامعة الجيلالي بونعامة خميس مليانة
Université Djilali BOUNAAMA de Khemis Miliana
كلية علوم الطبيعة و الحياة و علوم الأرض
Faculté des sciences de la nature et de la vie et des sciences de la terre
Département de: Biologie.



Mémoire pour l'obtention du diplôme de Master
Domaine : Sciences de la Nature et de la Vie
Filière : Ecologie et Environnement
Spécialité : Bioclimatologie

Thème

**Validation de la méthode analytique de dosage
des sulfates (cas des eaux usées)**

SAIDAL

Présenté par :

- ✓ **CHERIEF Imane**
- ✓ **ECHIKR Maroua**

Encadré par :

- ✓ **Mme LADAIDI. A**

Soutenu le 12/11/2020

Devant le jury composé de :

Mme RICHA.A	Présidente
Mr AMRANIA	Examineur

Année universitaire 2019 /2020

Remerciements

Nous remercions Dieu pour le courage, la patience et la santé qui nous ont été utiles tout au long de notre parcours.

Nous tenons à remercier notre promotrice Mme LADAIDI.A pour avoir accepté de nous encadrer, les innombrables discussions que nous avons partagées ont toujours été enrichissante, Merci pour le temps que vous nous avez consacré, pour votre patience et vos explications éclairées, et vos encouragements

Notre sincère gratitude va aussi aux membres du jury madame RICHA en tant que présidente et à monsieur AMRANI en tant qu'examineur d'avoir accepté de juger ce présent travail.

Enfin, à toutes personne ayant aidées de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Dédicaces

JE dédie ce travail :

*A la mémoire de mon père, que Dieu le tout puissant l'accueille
en son vaste paradis.*

A toi douce maman que dieu te bénisse.

A mes sœurs : Houria, Linda

A mes frères : Mohamed, Abasse, Hamza, Abdalkadr, Mouloud

A ma binôme marouaet à sa famille..

A mes amis (es) intimes : CHaimaa, Hanan

A toutes personnes que je connais.

IMANE.

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail : A mes adorables parents

A mon frères : Yousef

A mon mari : Khaled et toute ma famille et ma belle famille

A ma binôme Imane

A ma copine intimes : Manel et sa famille

A tous mes amis, A toutes mes camarades de promotion avec lesquelles j'ai partagé mes années.

Maroua.

Sommaire

Liste des figures

List des tableaux

Liste des abréviations

Résumé

Abstract

تلخيص

Introduction général----- 01

Chapitre I : l'eau usée

1. Généralités sur les eaux usées----- 02

1.1. Définition----- 02

1.2. Origine des eaux usées----- 02

1.2.1. Origine industrielle----- 02

1.3. Caractéristiques des eaux----- 03

1.3.1. Paramètres Physiques----- 03

1.3.1.a. La température----- 03

1.3.1.b. La matière en suspension (MES)----- 04

1.3.2. Paramètres Organoleptiques----- 04

1.3.2.a. La Turbidité----- 04

1.3.2.b. La couleur----- 04

1.3.3. Paramètres Chimiques----- 05

1.3.3.a. Le potentiel Hydrogène (pH) ----- 05

1.3.3.b. La Conductivité----- 05

1.3.3.c. L'Oxygène Dissous ----- 05

1.3.3.d. La Demande Chimique en Oxygène (DCO) ----- 05

1.3.3.e. La Demande Biochimique en Oxygène (DBO)----- 06

1.3.3.f. L'azote ----- 06

1.3.3.g. Le nitrate----- 06

1.3.3.h. L'azote ammoniacal-----	07
1.3.3.i. Le Phosphore-----	07
1.3.3.j. Le sulfate-----	07
1.3.4. Paramètres Bactériologiques-----	08
1.3.4.a. Les coliformes-----	08
1.3.4.b. Les streptocoques fécaux et Entérocoques-----	09
1.3.4.c. Les bactéries sulfita-réductrices-----	10
1.4. Normes de rejet-----	11
1.4.1. Normes internationales-----	11
1.4.2. Les normes algériennes de rejets d'effluents-----	12
Chapitre II: Présentation de SAIDAL	
1. historique de SAIDAL-----	13
2. Les missions de SAIDAL-----	13
3. Les groupes comptent-----	13
4. Les Objectifs stratégiques-----	13
5. Description du Complexe Antibiotique Médéa-----	14
Chapitre III : validation analytique	
1. Les techniques d'analyse-----	16
1.1. Analyse par spectrophotométrie (UV- visible)-----	16
1.2. Principe de la spectrophotométrie(UV-visible) -----	16
1.2.1. La loi de Béer-Lambert-----	17
1.3. Appareillage-----	17
1.3.a. Sources lumineuses-----	18
1.3.b. Sélecteur de longueurs d'onde - Le monochromateur-----	18
1.3.c. Cellules-----	19
1.3.d. Détecteurs-----	19
1.4. Applications-----	20
1.5. Principe d'étalonnage avec spectrophotomètre-----	20
2. Normes et protocole de validation -----	21
2.1. Normes et accréditations-----	21

2.1.1. Norme ISO 17025-----	21
2.1.2. Norme ISO 5725-----	21
2.2. Accréditation d'un laboratoire d'analyse selon la norme ISO 17025/2005- - -	22
2.3. Validation d'une méthode d'analyse -----	22
2.3.a. Définitions-----	23
2.3.a.1. Domaine de validation-----	23
2.3.a.2. Domaine de validité-----	23
2.3.a.3. Méthode quantitative-----	23
2.3.b. Critères de performance -----	23
2.3.c. Traçabilité l'information -----	23
2.4. Protocole du profile d'exactitude -----	24
2.4.a. Elément de contrôle de la qualité des procédures analytiques -----	24
2.4.b. Vérification du contrôle de l'assurance qualité -----	24
2.4.b.1. Limite de détection d'une méthode (LDM)-----	24
2.4.b.2. Etablissement de la limite de détection d'une méthode (LDM)-----	25
2.4.b.2.1. Sur une courte période à l'aide d'échantillon -----	25
2.4.b.2.2. Sur une longue période à l'aide de duplicata -----	26
2.5.a. Méthode de calcul de la limite de détection d'une méthode (LDM) -----	26
2.5.b. Méthode de calcul du Ratio de conformité (R) -----	27
2.5.c. Méthode de calcul de la Réplicabilité ; Répétabilité et la Reproductibilité -----	30
2.5.d. Méthode de calcul de la justesse -----	30
2.5.e. Méthode de calcul de la sensibilité -----	31
2.6. La Carte de contrôle -----	32
2.6.1. Définition -----	32
2.6.2. Création d'une carte de contrôle -----	33
2.6.3. La remplissez une carte de contrôle -----	34
2.6.4. Interprétation d'une carte de contrôle -----	35
2.6.5. Facteur influençant une situation hors contrôle -----	35

2.6.6. Mesure à prendre dans situation hors contrôle -----	35
2.7. Les types de validation-----	36
2.8. Domaine d'application la validation analytique-----	36
3. Le sulfate -----	37
3.1. Définition -----	37
3.2. L'impact du SULFATE sur votre santé-----	37
3.3. Comment le sulfate se retrouve présent dans l'eau-----	37
3.4. Origine et différents usages du sulfate -----	38
3.5. Quels risques pour la santé des personnes buvant de l'eau avec des concentrations hautes en sulfate? -----	38
3.6. Conséquences du sulfate sur la sante -----	38
3.7. Comment éliminer le sulfate présent dans l'eau-----	39
3.7.1. L'osmose inverse -----	39
3.7.2. La distillation-----	39
3.7.3. L'échangeur d'ion-----	39
3.8. Protocole expérimentale Détermination des Sulfates (SO_4^{2-})-----	40
-Conclusion-----	43

Référence Bibliographique

Liste des figures

Figure N° 01 : Schéma de principe d'un spectrophotomètre à double faisceau-----	16
Figure N°02 : lampe UV au deutérium-----	18
Figure N° 03 : Monochromateur à réseau-----	19
Figure N° 04 : photomultiplicateur-----	20
Figure N° 05 : photodiode-----	20
Figure N° 06 : carte de contrôle -----	33
Figure N° 07 :Sulfate de magnésium-----	37
Figure N° 08 : Sulfate de sodium-----	37
Figure N° 09 : Sulfate de calcium-----	37

Liste des tableaux

Tableau 01 : Normes de réutilisation des eaux usées épurées-----	11
Tableau 02 : les normes de rejet des eaux usées en vigueur en Algérie -----	12
Tableau 03 :Game d'étalonnage-----	41

Liste des abréviations

ERU : eau résiduaire urbaines

PH : potentiel hydrogène

MES : matières en suspension

ASTM: American Society for Testing Material

JTU: Jackson Turbidity Unit

FTU:Formazine Turbidity Unit

NTU : Néphélométrie Turbidité Unit

DCO : La demande chimique en oxygène

DBO : Demande Biochimique en Oxygène

DBO5 : demande biochimique en oxygène après 5 jours

ISO : l'Organisation Internationale de Standardisation

NH₄⁺ : ammonium

NH₃: ammoniac

NO₃⁻ : nitrate

A : absorbance

ϵ : Coefficient d'extinction

C : concentration

I : épaisseur de la cuve

I₀: Intensité de l'énergie d'irradiation arrivant sur l'échantillon

LDM : La limite de détection d'une méthode

LQM :La limite de quantification d'une méthode

LL :La limite linéarité

LID : concentration correspondante à la limite instrumentale de détection

X : moyenne arithmétique d'une série de mesure.

X_i : mesure individuelle.

n : Nombre de mesure.

S : écart type d'une série mesure.

d : différence entre les paires du duplicata.

K : nombre de paires de duplicata.

S : écart type de duplicata.

S : écart type des répliques.

R : ration de conformité

X : moyenne arithmétique des n réplica

LDM : limite de détection de la méthode.

S₁ : écart type d'une série de mesure se référant à la répliquabilité.

S₂ : écart type d'une série de mesure se référant à la répétabilité.

S₃ : écart type d'une série de mesure se référant a la reproductibilité.

V_s : valeur suggérée.

V₀ : moyenne des valeurs observées.

C_f : concentration d'un échantillon fortifié ;

C : concentration d'un échantillon non fortifié ;

C_a : concentration de la substance ajoutée

Résumé

La validation des méthodes figure parmi les mesures universellement reconnues comme étant une partie indispensable d'un système exhaustif d'assurance qualité dans le domaine de l'environnement afin d'atteindre un bon niveau de performance environnemental en maîtrisant les impacts de leurs activités, produits et services sur l'environnement. Valider une méthode d'analyse consiste à apporter la preuve qu'elle est adaptée aux objectifs que l'on s'est fixé. Il ne suffit donc pas de calculer quelques critères de validation, tels que la répétabilité ou la justesse, il faut aussi interpréter les valeurs trouvées pour déboucher sur une conclusion claire et sans ambiguïté. Cette étude consiste en une présentation détaillée des aspects expérimentaux pour une collecte optimisée des données, des méthodes statistiques nécessaires à leur traitement et interprétation, avec les procédures classiques de validation, de la méthode du profil d'exactitude qui peut être utilisé comme outil de diagnostic. Par exemple, il peut être utilisé pour sélectionner le modèle de régression le plus approprié pour la calibration et pour déterminer les limites de quantification supérieure et inférieure ainsi que l'intervalle de dosage.

Mot-clé: validation, exactitude, analyse ,statistiques

Abstract

The validation of methods is one of the measures universally recognized as being an essential part of a comprehensive quality assurance system in the environmental field in order to achieve a good level of environmental performance by controlling the impacts of their activities, environmental products and services. Validating an analysis method consists of providing proof that it is suited to the objectives that have been set. It is therefore not enough to calculate a few validation criteria, such as repeatability or trueness, it is also necessary to interpret the values found to lead to a clear and unambiguous conclusion. This study consists of a detailed presentation of the experimental aspects for an optimized collection of data, the statistical methods necessary for their processing and interpretation, with the classic validation procedures, of the method of the accuracy profile which is used as a diagnostic tool. For example, it can be used to select the most appropriate regression model for calibration and to determine the upper and lower limits of quantification as well as the assay interval.

Keywords: validation, accuracy, analysis, statistics

تلخيص

يعد التحقق من صحة الأساليب أحد الإجراءات المعترف بها عالمياً على أنها جزء أساسي من نظام شامل لضمان الجودة في المجال البيئي من أجل تحقيق مستوى جيد من الأداء البيئي من خلال التحكم في تأثيرات أنشطتها ، المنتجات والخدمات البيئية . يتكون التحقق من صحة طريقة التحليل من تقديم دليل على أنها مناسبة للأهداف التي تم تحديدها . لذلك لا يكفي حساب بعض معايير التحقق ، مثل التكرار أو الصدق ، بل من الضروري أيضاً تفسير القيم التي تم العثور عليها لتؤدي إلى استنتاج واضح لا لبس فيه . تتكون هذه الدراسة من عرض مفصل للجوانب التجريبية لجمع البيانات بشكل أمثل ، والطرق الإحصائية اللازمة لمعالجتها وتفسيرها ، مع إجراءات التحقق الكلاسيكية ، لطريقة ملف تعريف الدقة المستخدمة كأداة تشخيصية . على سبيل المثال ، يمكن استخدامه لتحديد نموذج الانحدار الأنسب للمعايرة ولتحديد الحدود العليا والسفلى للتقدير الكمي وكذلك مجال الفحص

مفاتيح البحث: معالجة ، التحقق من صحة الطريقة ، التحليل ، الإحصاءيات .

Introduction général

Introduction général

Avec la mise en place des systèmes d'assurance qualité dans les laboratoires, la validation des méthodes d'analyse est aujourd'hui un objectif important et omniprésent, les méthodes analytiques sont les yeux et les oreilles pour tous produits manufacturés. Le résultat d'analyse est l'indicateur visible et le dernier verrou permettant de garantir la sécurité du client.

C'est pourquoi, Aujourd'hui, l'effort se porte plutôt vers la qualité métrologique des mesures ce qui se traduit par des exigences de validation des méthodes et d'estimation de l'incertitude accrues. De nombreux documents ont été publiés sous la forme de normes, de guides, de guidances ou même de textes réglementaires internationaux (comme la FDA, ICH, ISO et les BPL) pour essayer de définir des procédures de validation et de calcul de l'incertitude.

L'objectif principal de notre travail est la validation de la méthode d'analyse des sulfates appliquée au laboratoire du contrôle de qualité dans la filiale antibiotical de Médéa en se basant sur la réalisation des essais de dosages des sulfates après le traitement de ces eaux usées et l'étude statistique mais vu la pandémie (covid 19) qui nous a empêché de réaliser la partie pratique de cette étude on s'est limitée à donner une revue bibliographique en répondant aux questions suivantes Quelle est alors la meilleure façon d'approcher la validation analytique et quels sont les points critiques à considérer ? en donnant la méthodologie de la validation proposée par le guide ICH. Le contenu de notre étude couvre : La présentation de la filiale antibiotical, Un aperçu sur les eaux usées, la démarche à suivre pour la validation analytique ainsi que le protocole expérimental du dosage des sulfates.

Chapitre I :

Les eaux usées

1. Généralités sur les eaux usées

En parlant de l'eau usée il semble important d'avoir une idée sur sa définition, son origine et ses caractéristiques, ainsi que les différentes méthodes utilisées pour son épuration.

1.1. Définition

Les eaux résiduaires urbaines (ERU), ou eaux usées, sont des eaux chargées de polluants, solubles ou non, provenant essentiellement de l'activité humaine. Une eau usée est généralement un mélange de matières polluantes répondant à ces catégories, dispersées ou dissoutes dans l'eau qui a servi aux besoins domestiques ou industriels. [1]. Donc sous la terminologie d'eau résiduaire, on groupe des eaux d'origines très diverses qui ont perdu leurs puretés ; c'est-à-dire leurs propriétés naturelles par l'effet des polluants après avoir été utilisées dans des activités humaines (domestiques, industrielles ou agricoles). [2]

1.2. Origine des eaux usées

On peut classer comme eaux usées, les eaux d'origine urbaines constituées par des eaux ménagères (lavage corporel et du linge, lavage des locaux, eaux de cuisine) et les eaux vannes chargées de fèces et d'urines ; toute cette masse d'effluents est plus ou moins diluée par les eaux de lavage de la voirie et les eaux pluviales. Peuvent s'y ajouter suivant les cas les eaux d'origine industrielle et agricole. L'eau, ainsi collectée dans un réseau d'égout, apparaît comme un liquide trouble, généralement grisâtre, contenant des matières en suspension d'origine minérale et organique à des teneurs extrêmement variables. En plus des eaux de pluies, les eaux résiduaires urbaines sont principalement d'origine domestique mais peuvent contenir des eaux résiduaires d'origine industrielle d'extrême diversité. Donc les eaux résiduaires urbaines (ERU) sont constituées par :

- Des eaux résiduaires ou eaux usées d'origine domestique, industrielle et/ou agricole
- Des eaux pluviales ou de ruissellement urbain. [3]

1.2.1. Origine industrielle

Les déchets et les effluents industriels définissent largement la qualité et le taux de pollution de ces eaux usées. Les établissements industriels utilisent une quantité importante d'eau qui tout en restant nécessaire à leur bonne marche, n'est réellement consommée qu'en très faible partie le

reste est rejeté. On peut néanmoins, faire un classement des principaux rejets industriels suivant la nature des inconvénients qu'ils déversent :

- Pollution due aux matières en suspension minérales (Lavage de charbon, carrière, tamisage du sable et gravier, industries productrices d'engrais phosphatés....).
- Pollution due aux matières en solution minérales (usine de décapage, galvanisation...).
- Pollution due aux matières organiques et graisses (industries agroalimentaires, équarrissages, pâte à papier...).
- Pollution due aux rejets hydrocarbonés et chimiques divers (raffineries de pétrole, porcherie, produits pharmaceutiques.....).
- Pollution due aux rejets toxiques (déchets radioactifs non traités, effluents radioactifs des industrie nucléaires...).

Les eaux résiduaires d'origine industrielle ont généralement une composition plus spécifique et directement liée au type d'industrie considérée. Indépendamment de la charge de la pollution organique ou minérale, de leur caractère putrescible ou non, elles peuvent présenter des caractéristiques de toxicité propres liées aux produits chimiques transportés. [3]

1.3. Caractéristiques des eaux usées :

Dans ce chapitre nous passerons en revue les principaux paramètres physicochimiques ainsi que les paramètres bactériologiques les plus rencontrés dans les eaux usées.

1.3.1. Paramètres Physiques

1.3.1. a. La température

Il est important de connaître la température de l'eau avec une bonne précision. En effet, celle-ci joue un rôle dans la solubilité des sels et surtout des gaz, dans la dissociation des sels dissous donc sur la conductivité électrique, dans la détermination du pH, pour la connaissance de l'origine de l'eau et des mélanges éventuels, etc.[3]

1.3.1.b. La matière en suspension (MES)

La pollution particulaire est due à la présence de particules de grande taille, supérieure à 10 μ m, en suspension dans l'eau, et que l'on peut assimiler aux matières en suspension (MES). En fait, les matières en suspension ne sont des particules solides véritablement en suspension que dans des conditions moyenne d'écoulement des effluents correspondant à une vitesse minimale de 0,5 m/s. En fonction de la taille des particules, on distingue les matières grossières ou décan tables (diamètre supérieur à 100 μ m) et les matières en suspension. On peut également prendre en compte une partie des matières colloïdales, de dimension inférieure, qui constitue la limite entre la phase solide et la phase dissoute (entre 1 et 10-2 μ m).[2]

1.3.2. Paramètres Organoleptiques

1.3.2.a. La Turbidité

La turbidité représente l'opacité d'un milieu trouble. C'est la réduction de la transparence d'un liquide due à la présence de matières non dissoutes. Elle est causée, dans les eaux, par la présence de matières en suspension (MES) fines, comme les argiles, les limons, les grains de silice et les microorganismes. Une faible part de la turbidité peut être due également à la présence de matières colloïdales d'origine organique ou minérale. Les unités utilisées pour exprimer la turbidité proviennent de la normalisation ASTM (American Society for TestingMaterial) qui considère que les trois unités suivantes sont comparables :

Unité JTU (Jackson Turbidity Unit) = unité FTU (FormazineTurbidity Unit) = unité NTU (NephelometricTurbidity Unit). [2]

1.3.2.b. La couleur

Une eau pure observée sous une lumière transmise sur une profondeur de plusieurs mètres émet une couleur bleu clair car les longueurs d'ondes courtes sont peu absorbées alors que les grandes longueurs d'onde (rouge) sont absorbées très rapidement. [2]. La coloration d'une eau est dite vraie ou réelle lorsqu'elle est due aux seules substances en solution. Elle est dite apparente quand les substances en suspension y ajoutent leur propre coloration. [3]

1.3.3. Paramètres Chimiques

1.3.3.a . Le potentiel Hydrogène (pH):

L'acidité, la neutralité ou l'alcalinité d'une solution aqueuse peut s'exprimer par la concentration en H_3O^+ (noté H^+ pour simplifier). De manière à faciliter cette expression ; on utilise le logarithme décimal de l'inverse de la concentration en ion H^+ : c'est le pH.

$$pH = \log 1/[H^+].[4]$$

1.3.3.b. La Conductivité

La conductivité est la propriété que possède une eau de favoriser le passage d'un courant électrique. Elle est due à la présence dans le milieu d'ions qui sont mobiles dans un champ électrique. Elle dépend de la nature de ces ions dissous et de leurs concentrations. [2]. La conductivité électrique d'une eau est la conductance d'une colonne d'eau comprise entre deux électrodes métalliques de 1 cm^2

L'unité de conductivité est le siemens par mètre (S/m).

$$1 \text{ S/m} = 104 \mu\text{S/cm} = 103 \text{ mS/m}. [3]$$

1.3.3.c. L'Oxygène Dissous

L'oxygène dissous est un composé essentiel de l'eau car il permet la vie de la faune et il conditionne les réactions biologiques qui ont lieu dans les écosystèmes aquatiques.

La solubilité de l'oxygène dans l'eau dépend de différents facteurs, dont la température, la pression et la force ionique du milieu.

La concentration en oxygène dissous est exprimée en $\text{mg O}_2 \text{ l}^{-1}$. [2]

1.3.3.d. La Demande Chimique en Oxygène (DCO)

La demande chimique en oxygène (DCO) est la quantité d'oxygène consommée par les matières existantes dans l'eau et oxydables dans des conditions opératoires définies. En fait la mesure correspond à une estimation des matières oxydables présentes dans l'eau quelque soit leur origines organique ou minérale.

La DCO étant fonction des caractéristiques des matières présentes, de leurs proportions respectives, des possibilités de l'oxydation. [3]

La DCO est la concentration, exprimée en mg.L⁻¹, d'oxygène équivalente à la quantité de dichromates consommée par les matières dissoutes et en suspension lorsqu'on traite un échantillon d'eau avec cet oxydant dans des conditions définies par la norme. [2]

1.3.3.e. La Demande Biochimique en Oxygène (DBO) :

Pratiquement, la demande biochimique en oxygène devrait permettre d'apprécier la charge du milieu considéré en substances putrescibles, son pouvoir auto-épurateur et d'en déduire la charge maximale acceptable, principalement au niveau des traitements primaires des stations d'épuration. [3]

Selon REJSEK (2002), la demande biochimique en oxygène après 5 jours (DBO₅) d'un échantillon est la quantité d'oxygène consommé par les microorganismes aérobies présents dans cet échantillon pour l'oxydation biochimique des composés organiques et/ou inorganiques.

1.3.3.f. L'azote :

L'azote présent dans l'eau peut avoir un caractère organique ou minéral. L'azote organique est principalement constitué par des composés tels que des protéines, des polypeptides, des acides aminés, de l'urée. Le plus souvent ces produits ne se trouvent qu'à de très faibles concentrations. Quant à l'azote minéral (ammoniaque, nitrate, nitrite), il constitue la majeure partie de l'azote total. [3]

1.3.3.g. Les nitrates

Les nitrates se trouvant naturellement dans les eaux provenant en grande partie de l'action de l'écoulement des eaux sur le sol constituant le bassin versant. Leurs concentrations naturelles ne dépassent pas 3 mg /L dans les eaux superficielles et quelques mg/L dans les eaux souterraines. La nature des zones de drainage joue donc un rôle essentiel dans leur présence et l'activité humaine accélère le processus d'enrichissement des eaux en nitrates. La teneur en nitrates est en augmentation ces dernières années, de l'ordre de 0,5 à 1 mg/l/an, voire 2 mg/l/an dans certaines régions. Cette augmentation a plusieurs origines :

- Agricole : agriculture intensive avec utilisation massive d'engrais azoté ainsi que rejets d'effluents d'élevage. Cette source représente les 2/3 de l'apport en nitrates dans le milieu naturel ;

- Urbaine : rejet des eaux épurées des stations d'épuration où l'élimination de l'azote n'est pas total et qui peuvent rejeter des nitrates ou des ions ammonium qui se transformeront en nitrates dans le milieu naturel.

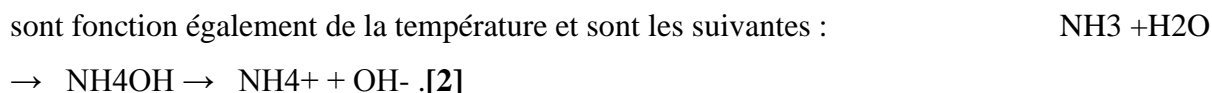
Cette source représente les 2/9 des apports,

- Industrielle : rejet des industries minérales, en particulier de fabrication des engrais azotés. Cette source représente 1/9 des apports. [2]

1.3.3.h .L'azote ammoniacal

Pour désigner l'azote ammoniacal, on utilise souvent le terme d'ammoniaque qui correspond aux formes ionisées (NH_4^+) et non ionisées (NH_3) de cette forme d'azote.

L'ammoniaque constitue un des maillons du cycle de l'azote. Dans son état primitif, l'ammoniac (NH_3) est un gaz soluble dans l'eau, mais, suivant les conditions de pH, il se transforme soit en un composé non combiné, soit sous forme ionisée (NH_4^+). Les réactions réversibles avec l'eau sont fonction également de la température et sont les suivantes :



1.3.3 .i . Le Phosphore

Le phosphore peut exister dans les eaux en solution ou en suspension, à l'état minéral ou organique. Les composés phosphorés qui, sans hydrolyse ou minéralisation, répondent au test spectrophotométrique sont considérés comme étant des orthophosphates. L'hydrolyse en milieu acide fait apparaître le phosphore hydrolysable et minéralisation, le phosphore organique. Chaque fraction (phosphore en solution ou en suspension) peut être séparé analytiquement en orthophosphates, phosphore hydrolysable et phosphore organique.

Suivant les cas, la teneur en phosphates peut être exprimée en mg/L de PO_4 ou de P_2O_5

$$1\text{mg/L } \text{PO}_4 = 0,747 \text{ mg/L } \text{P}_2\text{O}_5 = 0,326 \text{ mg/L P. [3]}$$

1.3.3 . j. Le sulfate

La concentration en ion sulfate des eaux naturelles est très variable. Dans les terrains ne contenant pas une proportion importante de sulfates minéraux, elle peut atteindre 30 à 50 mg/L, mais ce chiffre peut être très largement dépassé (jusqu'à 300 mg/L) dans les zones contenant du gypse ou lorsque le temps de contact avec la roche est élevé. La teneur en sulfates des eaux doit

être reliée aux éléments alcalins et alcalinoterreux de la minéralisation. Leur présence dans l'eau est généralement due à des rejets en provenance d'ateliers de blanchiment (laine, soie, etc.), d'usines de fabrication de cellulose (pâte à papier, etc.) et d'unités de déchloration. Sont utilisées, par ailleurs, les propriétés réductrices des sulfites dans les eaux de chaudières pour éviter la corrosion liée à la présence d'oxygène dissous ; l'injection dans le circuit se fait habituellement en continu à la concentration de 20 mg/L. Cependant un excès d'ions sulfites dans les eaux de chaudières peut avoir des effets néfastes car il abaisse le pH et peut alors développer la corrosion. En cas de rejet dans l'environnement, les sulfites se combinent à l'oxygène en donnant des sulfates. [3]

1.3.4. Paramètres Bactériologiques :

Les bactéries sont ubiquitaires dans la nature car il s'agit probablement des premiers êtres vivants apparus sur la terre (archéobactéries). Seules quelques dizaines d'espèces sont adaptées à l'homme : la plupart sont inoffensives ou même utiles, étant commensales et faisant partie des flores cutanées, digestive, buccale, génitale ; certaines sont pathogènes, opportunistes ; une minorité est régulièrement pathogène. [3]

Vu leur rôle dans le processus, il nous a paru utile l'étude de quelques bactéries les plus rencontrées

1.3.4.a . Les coliformes :

Sous le terme de « coliformes » est regroupé un certain nombre d'espèces bactériennes appartenant en fait à la famille des Enterobacteriaceae.

La définition suivante a été adoptée par l'Organisation Internationale de Standardisation (ISO):

« Bacille à Gram négatif, non sporogène, oxydase négative, facultativement anaérobie, capable de croître en présence de sels biliaries ou d'autres agents de surface possédant des activités inhibitrices de croissance similaire, et capable de fermenter le lactose (et le mannitol) avec production d'acide et d'aldéhyde en 48 h, à des températures de 35 à 37 C° ». [2]

Les coliformes comprennent les genres : Echerichia, Citrobacter, Enterobacter, Klebsiella, Yersinia, Serratia.

- Le terme de « coliformes fécaux » ou de « coliformes-tolérants » correspond à des coliformes qui présentent les mêmes propriétés (caractéristiques de coliformes) après

incubation à la température de 44 C°. Le groupe des coliformes fécaux comprend les espèces suivantes : Citrobacterfreundii, Citrobacterdiversus, Citrobacteramalonaticus, Entrobacteraerogenes, Entrobactercloacae, Echerichia coli, Klebsiellapneumonia, Klebsiellaoxytoca, Moellerellawisconsensis, Salmonella (sous genre III Arizona), Yersinia enterocolitica

- Le terme « E. coli présumé » correspond à des coliformes thermotolérants qui produisent de l'indole à partir de tryptophane, à 44 C°.
 - Le terme « E. coli » correspond à des coliformes thermotolérants qui produisent de l'indole à partir du tryptophane et ont les caractères biochimiques propres à cette espèce.
- [3]

1.3.4. b. Les streptocoques fécaux et Entérocoques

Sous la dénomination générale de « streptocoques fécaux », il faut entendre l'ensemble des streptocoques possédant la substance (acide teichoïque) antigénique caractéristique du groupe D de Landefeld, c'est-à-dire essentiellement : Entérocoques fécales, E.faecium, E.durans, E. hirae, Streptococcus bovis, S. suis et S. équins . Ces streptocoques du groupe D sont généralement pris globalement en compte comme des témoins de pollution fécale, car tous ont un habitat fécal.

Toutefois, d'une façon générale, les concentrations en streptocoques fécaux sont, dans les milieux naturels autres que ceux spécifiquement pollués par le bétail, inférieures à celles des coliformes fécaux. Il faudra tenir compte de cette différence des concentrations (que l'on peut évaluer à un rapport de 1 à 2 ou 4) dans le choix des prise d'essai.[3]

Le genre Streptococcus est vaste et divers, de sorte qu'il est difficile de classer ces bactéries de façon satisfaisante. Les 29 espèces du genre Streptococcus sont subdivisées en 5 groupes principaux

- Les streptocoques pyogènes hémolytiques.
- Les streptocoques oraux.
- Les entérocoques.
- Les streptocoques lactiques.

L'application à ces bactéries des techniques de biologie moléculaire a donné un nouveau système de classification. Le genre unique original est maintenant séparé en 3 genres différents :

- Streptococcus : comprend la plupart des espèces pathogènes pour l'homme ;
- Enterococcus : correspond au précédent groupe des enterocoques ;
- Lactococcus : correspond aux streptocoques lactiques.

La norme ISO 7899-2 donne la définition suivante :

« Microorganismes se développant à 37 C° sur un milieu de Salnetz et Bartley, donnant une réaction positive à 44 C° sur une gélose biliée à l'esculine et qui, de plus, donnent une réaction négative dans l'essai à la catalase ».

Dans la norme française NF EN 7899-2 les enterocoques sont définis comme

« Bactéries Gram positif, sphériques à ovoïdes, formant des chaînettes, non sporulées, catalase négative, possédant l'antigène de groupe D, cultivant en anaérobiose à 44C°, et à pH 9,6 et capables d'hydrolyser l'esculine en présence de 40% de bile ». [2]

1.3.4.c. Les bactéries sulfito-réductrices

Les Clostridium sulfite-réducteurs sont souvent considérés comme des témoins de pollution fécale. La forme spore, beaucoup plus résistante que les formes végétatives des coliformes fécaux et du streptocoque fécal, permettrait ainsi de déceler une pollution fécale ancienne ou intermittente.

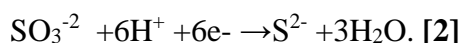
Sans débattre de l'intérêt réel d'une telle indication concernant la date de pollution, il faut cependant considérer que si les Clostridium sulfite-réducteurs peuvent certes être des germes fécaux, ce sont également des germes telluriques et que, de ce fait, aucune spécificité d'origine fécale ne peut être attribuée à leur mise en évidence.

Dans une telle optique d'interprétation, il y a intérêt à ne rechercher que les espèces les plus susceptibles d'être d'origine fécale : c'est le cas en particulier de Clostridium perfringens. [3]

Les spores des bactéries anaérobies sulfitoréductrices et celles de Clostridium perfringens peuvent être intéressantes en tant qu'indicateurs de traitement. Ainsi, elles peuvent montrer l'efficacité d'un traitement de filtration, où elles se comportent comme des kystes de parasites, aussi bien au niveau d'une station de traitement qu'au niveau du sol : signe d'efficacité de la

filtration naturelle. De plus, *Clostridium perfringens*, sous sa forme sporulée, est très résistant à la chloration et va donc se comporter comme les microorganismes plus difficiles à mettre en évidence.

Donc la nomenclature sulfitoréducteurs est attribuée à ces germes car ils ont comme point commun de réduire le sulfite de sodium en sulfure selon la réaction suivante :



1.4. Normes de rejet

1.4.1. Normes internationales

La norme est représentée par un chiffre qui fixe une limite supérieure à ne pas dépasser ou une limite inférieure à respecter. Elle est fixée par une loi, une directive ou un décret. [5]

Caractéristiques	Normes utilisées OMS ** (1989) - FAO * (1985)
pH CE (dS/m)	6,5-8,4 * <0,7 * Aucune restriction 0,7 – 3,0 * restriction légère à modérée > 3,0 * Forte restriction
DBO₅	<1 0mg/l **
DCO	< 40 mg/l **
MES	<30 mg/l **
NH₄⁺	< 2mg/l **
NO₂⁻	< 1 mg/l **
NO₃⁻	50 mg/l **
P₂O₄⁻³	< 0,94 mg/l **
Température	< 30°C
Couleur	Incolore
Odeur	Inodore

Tableau N°01 : Normes de réutilisation des eaux usées épurées. [5]

1.4.2. Les normes algériennes de rejets d'effluents

La législation en Algérie qui traite la réutilisation des eaux épurées conformément au décret N° 07-149 du 20 mai 2007 fixant les modalités de concession d'utilisation des eaux épurées à des fins agricoles et l'Arrêté interministériel du 02/01/2012 fixant les spécifications des eaux épurées utilisées à des fins d'irrigation. Les textes législatifs sont donnés à partir :

- Du décret N° 07-149 du 20 mai 2007 fixant les modalités de concession d'utilisation des eaux épurées à des fins agricoles.
- Arrêté interministériel du 02/01/2012 fixant les spécifications des eaux épurées utilisées à des fins d'irrigation.

Les normes de rejets avant ou après traitement sont destinées à la protection du milieu récepteur naturel.

Les valeurs limites maximales des paramètres de rejet sont présentées dans le tableau suivant. [6]

Paramètres	Unités	Valeurs limites	Tolérance des valeurs limites des anciennes installations
Température	C°	30	30
pH	-	6,5-8,5	6,5-8,5
MES	Mg/l	30	40
Azote	Mg/l	30	40
Phosphore total	Mg/l	10	15
DCO	Mg/l	90	130
DBO ₅	Mg/l	30	40
Aluminium	Mg/l	3	5
Substance toxique bioaccumulable	Mg/l	0,005	0,01
Cyanures	Mg/l	0,1	0,15
Fluore et composés	Mg/l	15	20
Indice de phénol	Mg/l	0,3	0,5
Hydrocarbures totaux	Mg/l	10	15
Huiles et graisses	Mg/l	20	30
Cadmium	µg/l	0,2	0,25
Cuivre total	µg/l	0,5	1
Mercure total	µg/l	0,01	0,05
Plomb total	µg/l	0,5	0,75
Chrome total	µg/l	0,5	0,75
Manganèse	µg/l	1	1,5
Nickel total	µg/l	0,5	0,75
Zinc total	µg/l	3	5
Fer	µg/l	3	5

Tableau N°02: les normes de rejet des eaux usées en vigueur en Algérie .[6]

Chapitre II:
Présentation de SAIDAL

1. Historique de SAIDAL

Créée en 1982, SAIDAL est une entreprise publique spécialisée dans le développement, la fabrication et la commercialisation des médicaments génériques.

SAIDAL est cotée en bourse depuis 1999. son capital social représentant 2500000000 DA, est à 80% détenu par l'état et les 20% restant sont détenus par des actionnaires publics et privés.[7]

2. Les missions de SAIDAL

En tant que premier producteur de médicaments génériques en Algérie. La mission première de SAIDAL consiste à mettre, à disposition des patients, une gamme riche et diversifiée de médicaments de qualité et de contribuer à l'amélioration de l'accessibilité des patients aux traitements par l'adoption d'une politique tarifaire favorisant de larges couches de la société.

position d'entreprise publique lui confère également la mission d'accompagner la politique de santé publique dans le développement de l'industrie pharmaceutique par le choix d'investissements orientés vers la satisfaction des besoins de la population.[7]

3. Les groupes comptent :

- Six (06) sites de production situés à Alger, Médéa, Constantine et Annaba. Ces usines totalisent une production moyenne annuelle de 140 millions d'unités vente.
- Trios (03) centres régionaux de distribution situés à Alger, Batna et Oran assurant la commercialisation des produits de SAIDAL à travers le territoire national.
- Un Centre Recherche et de Développement.
- Un Centre de bioéquivalence. Une structure dédiée aux études de bioéquivalence. [7]

4. Les Objectifs stratégiques

Les activités du Groupe SAIDAL sont déployées pour réaliser six principaux objectifs stratégiques :

- Conforte sa position leader sur le marché national.
- Améliorer sa rentabilité pour assurer sa pérennité et remplir ses obligations vis-à-vis ses actionnaires.
- Développer le partenariat pour acquérir de nouvelles technologies et élargir sa gamme de production vers les médicaments innovants.

- Constituer pour les pouvoirs publics, un instrument privilégié pour asseoir la politique nationale de médicament et contribuer de façon décisive à la réduction de la facture du médicament et à la régulation du marché.
- Construire une culture d'entreprise partagée par l'ensemble des travailleurs. [7]

5. Description du Complexe Antibiotique Médéa :

Située à Médéa, 100 Km au sud d'Alger, s'étend sur une superficie de 25 ha dont plus de 19 ha couvert. La filiale ANTIBIOTICAL est spécialisée dans la production des Antibiotiques pénicilliniques et non pénicilliniques, dotée des installations nécessaires à la fabrication du médicament depuis l'obtention du principe actif jusqu'à sa mise en forme galénique. [8]

La Filiale Antibiotical se compose de :

- Un bâtiment de production de matières premières en vrac par fermentation.
- Un bâtiment de production des matières premières vrac par synthèse chimique à partir des produits de la fermentation.

Deux bâtiments de production de Spécialités Pharmaceutiques, l'un consacré aux produits pénicilliniques et l'autre aux non pénicilliniques.

- Une unité de production d'articles de conditionnement (imprimerie).
- Des services généraux nécessaires au fonctionnement de ces installations.

Le Complexe Antibiotiques, dont la production a démarré en 1988, produit les formes galéniques suivantes : injectables, gélules, pommades, sirops et comprimés.

Ce complexe intégré dispose des atouts suivants :

- Une capacité de production importante dans la fabrication de matières premières en vrac et des spécialités pharmaceutiques ;
- Des laboratoires d'analyse permettant le contrôle complet de la qualité ;

- Un personnel de production compétent pour fabriquer des produits de qualité irréprochable;
- Un savoir faire élevé dans la technologie du vrac et des formes pharmaceutiques complexes (injectables, gélules);
- Une expérience de plus de 12 années dans la production d'antibiotiques par fermentation et semi synthèse.**[8]**

Antibiotical dispose de :

- Une unité à la pointe de la biotechnologie pour la production des principes actifs pénicilliniques et non pénicilliniques;
- Une unité des spécialités pharmaceutiques;
- Un laboratoire de contrôle qualité;
- Une centrale de la maintenance et une unité des services auxiliaires;
- Une station de traitement des effluents. **[8]**

Chapitre III :
Validation analytique

Toute analyse chimique nécessite des procédures de mise au point de méthodes de dosage, d'étalonnage et de validation des résultats. La démarche Qualité a pour objectif d'assurer la fiabilité et la traçabilité des résultats. On n'a pas pu réaliser tout le travail programmé à cause du confinement, on s'est limité à présenter le protocole expérimental et les méthodes statistiques utilisées pour valider une méthode d'analyse. La démarche est appliquée ici au dosage des sulfates SO_4^{2-} dans les eaux usées par spectrophotométrie UV.

1. Techniques d'analyse :

1.1. Analyse par spectrophotométrie (UV- visible)

La spectrophotométrie UV-visible est une technique analytique fondée sur l'étude du changement de l'intensité de la lumière traversant une solution colorée, dans un domaine d'application comprise entre 200 et 800 nm, en effet pour pouvoir déterminer les concentrations des substances absorbantes [9]. Le résultat correspond à des spectres d'émission ou d'absorption [10], qui ressemble à des courbes de variation d'absorption en fonction de la longueur d'ondes, il est obtenu par un spectrophotomètre à une lumière sensiblement monochromatique, ou le chromophore est le site dont la structure de l'élément à étudier possède l'aptitude à absorber les photons UV ou visible. Il est caractérisé par la longueur d'onde la plus absorbée (λ_{max}), et l'aptitude la plus importante à absorber les photons à cette longueur d'onde (δ_{max}) [11].

1.2. Principe de la spectrophotométrie UV-visible

Le spectrophotomètre est un appareil permettant de mesurer l'absorbance d'une solution, pour différentes longueurs d'ondes. Pour cela, il fait passer un rayon d'une longueur d'onde choisie à travers une cuve contenant la solution à étudier (figure N°01). Les molécules de la solution absorbent plus ou moins le rayon lumineux, on définit alors l'absorbance pour cette longueur d'onde [12].

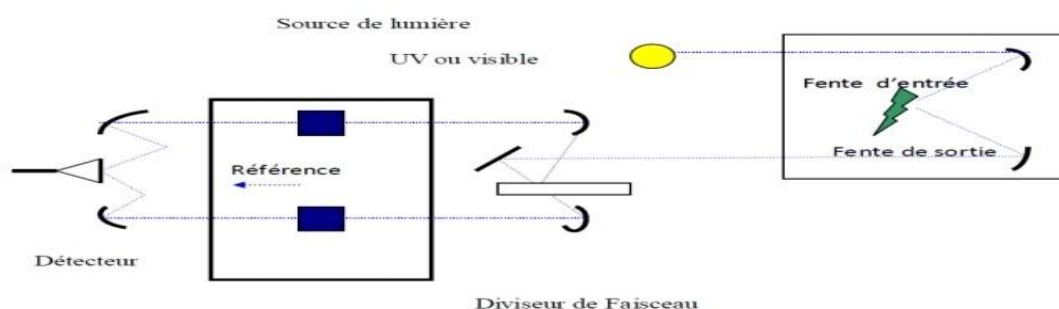


Figure N°01: Schéma de principe d'un spectrophotomètre à double faisceau [12].

1.2.1. La loi de Béer-Lambert

Le domaine spectral de l'UV-Visible est largement exploité en analyse. Les molécules qui présentent un spectre d'absorption UV-visible sont celles qui absorbent des photons dont l'énergie correspond à des longueurs d'onde se situant dans le domaine 190 nm – 800 nm. Lorsque des molécules absorbent des photons de l'UV-Visible, l'énergie des électrons de valence augmente. Le phénomène d'absorption dans le domaine UV-Visible est lié aux variations de l'énergie moléculaire de transitions électroniques [13]. Quantitative. La loi de Béer-Lambert est une loi additive qui s'applique aux différentes molécules présentes en solution ou pour une même molécule aux différentes formes qu'elle peut prendre [9].

La loi de Béer-Lambert sert à établir une relation entre l'absorbance, l'épaisseur de l'échantillon et la concentration des espèces absorbantes.

Cette relation s'écrit : $\text{Log}_{10} (I_0/I) = \epsilon Cl$

Ou bien sous sa forme actuelle est : $A : \epsilon Cl$ Avec:

A : absorbance

ϵ : Coefficient d'extinction ($\text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{L}$).

C : Concentration (mol/L)

l : Epaisseur de la cuve (cm).

I_0 : Intensité de l'énergie d'irradiation arrivant sur l'échantillon (Lumière incidente)

I : Intensité de la radiation qui a traversé l'échantillon (Lumière transmise)

La loi de Béer-Lambert n'est vérifiée que si les conditions suivantes sont respectées : (une lumière monochromatique, des solutions très diluées et pas de réflexion, diffusion ou fluorescence du faisceau incident.) [12]

1.3. Appareillage

Un spectrophotomètre UV-Visible est constitué schématiquement (figure N° 2):

- d'une source lumineuse
- d'une cellule de mesure

- d'un sélecteur de longueur d'onde ou monochromateur
- d'un système de mesure de l'intensité lumineuse ou détecteur
- d'un dispositif d'affichage et de traitement du signal [14]

1.3. a. Sources lumineuses

Beaucoup de spectromètres comportent deux lampes à usage de sources:

- une lampe à arc au deutérium sous moyenne pression pour la partie UV (<350 nm).
- une lampe à incandescence avec un filament de tungstène et une enveloppe de verre de silice (quartz) pour la partie visible du spectre (à partir de 350 nm). La lampe à arc xénon qui couvre tout le domaine de 200 à 1100nm, est utilisée pour les appareils de routine. Cette source plus énergétique est souvent utilisée. Elle est choisie comme source unique par les constructeurs lorsqu'il s'agit d'un appareil de routine allant de 300 à 1100nm.

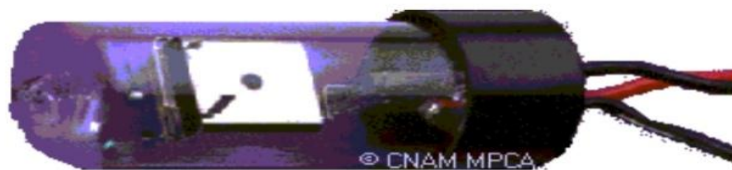


Figure N°02: lampe UV au deutérium

1.3. b. Sélecteur de longueurs d'onde - Le monochromateur Le monochromateur,

Est un système qui permet d'extraire de la lumière émise par la source, un domaine étroit de son spectre d'émission et de sélectionner les longueurs d'onde du spectre. Il est constitué d'une fente d'entrée, d'un système de dispersion et d'une fente de sortie (figure N°03).

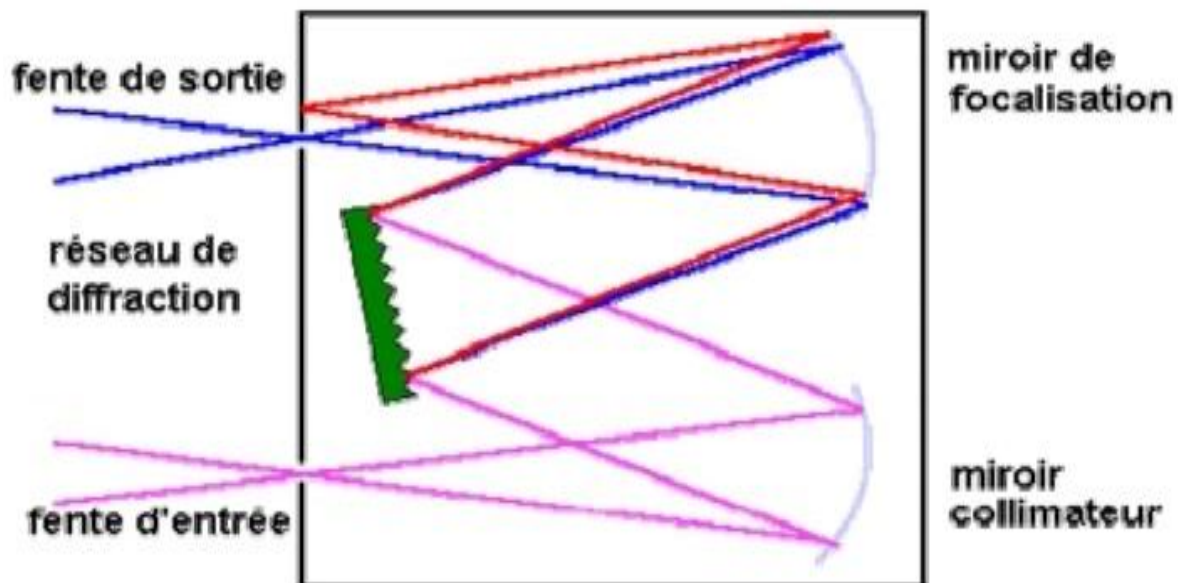


Figure N°03: Monochromateur à réseau

1.3.c. Cellules

La cellule d'analyse se présente sous forme de parallélépipède à base carrée de 1 cm de trajet optique ayant deux faces opposées polies. On utilise des cuves en plastique transparent (milieu aqueux) ou en verre ordinaire (milieu aqueux et organique), destinées aux mesures dans le domaine du visible et des cuves en quartz pour les mesures dans le domaine de l'ultraviolet.

1.3.d. Détecteurs

Le signal lumineux est converti en signal électrique à l'aide d'un détecteur photo électrique. On utilise soit un tube photomultiplicateur, soit un semi-conducteur (détecteur à transfert de charge ou photodiode au silicium).

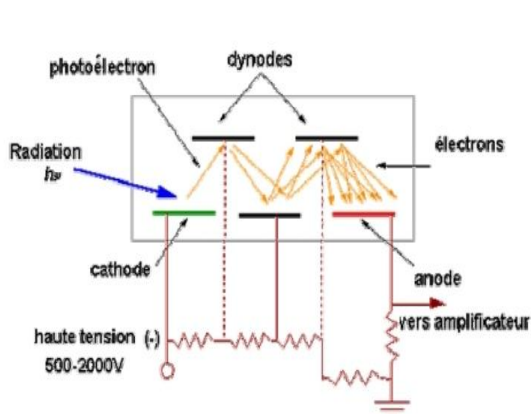


Figure N°04: photomultiplicateur

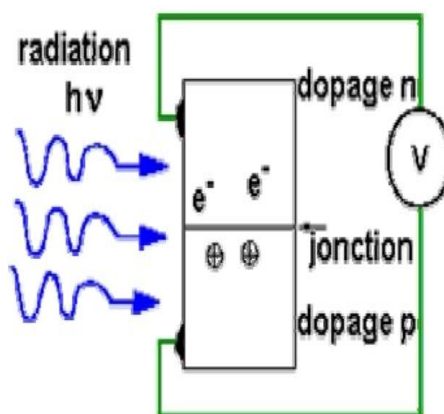


Figure N°05: photodiode

1.4. Applications

La spectrophotométrie UV-visible est une méthode facile à mettre en œuvre. Elle est utilisée aussi bien pour l'analyse qualitative que quantitative. [13]

- **1Analyse qualitative (identification des substances)**

La méthode détecte les groupements fonctionnels chromophores mais ne permet pas l'identification certaine des molécules. Elle doit toujours être complétée par d'autres méthodes spectrales (IR, RMN, spectrométrie de masse) ou chimiques.

- **Analyse quantitative**

Les mesures en UV/Visible reposent sur la loi de Béer et Lambert ; qui relie dans certaines conditions, l'absorption de la lumière à la concentration d'un composé en solution.

1.5. Principe d'étalonnage avec spectrophotomètre

La méthode de mesure consiste à mesurer directement le rapport entre le flux incident et le flux transmis à travers l'éprouvette. Pour ces mesures, le spectrophotomètre fonctionne en mode

« double faisceau ». La transmission du filtre est obtenue en faisant le rapport entre le signal

« voie échantillon » et le signal « voie référence ». Ce mode de fonctionnement permet de corriger les variations d'émission de la source et les variations de transmission de l'atmosphère sur le trajet optique du faisceau **[15]**.

2. Normes et protocole de validation

2.1 Normes et accréditations

➤ 2.1.1. Norme ISO17025

La norme internationale ISO 17025, 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 les étapes suivantes :

- Définir les exigences de la clientèle concernant le paramètre considéré, afin de déterminer, par la suite, si la méthode utilisée répond bien à ces exigences.

- Pour les méthodes non normalisées, modifiées ou développées par le laboratoire, une fois la méthode mise en application, les laboratoires doivent employer des moyens de contrôle statistique et de raccordement qui permettent de surveiller la qualité des résultats obtenus

Cette norme (ISO 17025) représente les prescriptions générales concernant la compétence des Laboratoires, des étalonnages et des essais, et contient toutes les exigences que doivent satisfaire ces laboratoires s'ils veulent apporter la preuve qu'ils gèrent bien un système de qualité, et qu'ils sont capables de produire des résultats techniquement valables. [16]

➤ 2.1.2. Norme ISO5725

L'ISO 5725 est une norme internationale est de donner des indications sur la façon dont les données d'exactitude peuvent être utilisées dans différentes situations pratiques afin de valider une méthode.

La validation se concevait alors surtout pour les méthodes normalisées qui servaient aux échanges commerciaux : c'était le rôle de la norme ISO 5725 de fixer ces critères d'intercomparaison.

Donc but de cette norme internationale est de :

- Donner les grandes lignes des principes généraux à comprendre lors de l'estimation de l'exactitude (justesse et fidélité) des méthodes et des résultats de mesure, et dans des applications, et d'établir des estimations pratiques des différentes mesures par l'expérience (ISO 5725-1);
- Fournir une méthode de base pour l'estimation des mesures extrêmes de la fidélité des méthodes de mesure par l'expérience (ISO 5725-2);
- Fournir une procédure pour l'obtention des mesures intermédiaires de fidélité donnant les circonstances dans lesquelles elles s'appliquent, et des méthodes pour les estimer (ISO 5725-3);
- Fournir des méthodes de base pour la détermination de la justesse d'une méthode de mesure (ISO 5725-4) ;
- Fournir des alternatives aux méthodes de base données dans l'ISO (5725-2) et l'ISO (5725-4), pour la détermination de la justesse et de la fidélité des méthodes de mesure pour utilisation dans

certaines circonstances (ISO5725-5).

Outre les méthodes statistiques pour calculer les critères d'exactitude, les normes ISO 5725 précisent aussi en détail l'organisation de la collecte des données et les précautions à respecter. [16]

2.2 Accréditation d'un laboratoire d'analyse selon la norme ISO 17025/2005

L'accréditation est une évaluation de la validation systématique du fonctionnement du laboratoire par rapport à une norme de qualité spécifique à celui-ci. Il s'appuie sur l'évaluation de :

La compétence du personnel

L'adéquation des équipements de l'organisme et des conditions d'environnement Les méthodes d'analyses utilisées

On Algérie, l'accréditation correspond à l'aptitude d'un laboratoire à effectuer des essais déterminés ou d'un organisme d'inspection technique spécifique. Pour cela, le laboratoire doit faire une demande officielle précisant l'unité et les essais concernés.

Un audit est réalisé par un auditeur qualitatif et un ou plusieurs auditeurs techniques permettant d'évaluer la conformité du laboratoire aux exigences du référentiel NA ISO 17025. Lorsque les conclusions sont satisfaisantes, une attestation d'accréditation signée par ALGERAC (organisme Algérien d'accréditation) est remise au laboratoire, qui au bout de chaque année, subit un audit de qualité de suivi, le renouvellement de cette attestation s'effectue chaque trois ans. [16]

2.3. Validation d'une méthode d'analyse

La validation d'une méthode est le procédé par lequel on confirme que la procédure analytique employée pour mener un test en particulier répond aux exigences de l'usage auquel elle est destinée. Les résultats de la validation de méthodes peuvent être utilisés pour juger la qualité, la fiabilité et la cohérence des résultats analytiques. Ce procédé fait partie intégrante de toute bonne pratique analytique.

Les méthodes analytiques doivent être validées ou revalidées :

- Avant leur introduction dans l'usage routinier;
 - En cas de modifications des conditions de validation de méthodes (par exemple, un instrument avec des caractéristiques différentes ou des échantillons avec une matrice différente);
 - En cas de changement de méthode et de changement en dehors de la portée initiale de la méthode
- Il existe plusieurs degrés de validation suivant la nature de la méthode, ce à quoi elle est destinée et le domaine concerné :

- Méthode de contrôle en routine, utilisée sur plusieurs sites, contexte réglementaire fort : validation approfondie

-Méthode utilisée ponctuellement dans un seul laboratoire, contexte réglementaire

-Faible : validation rapide.[16]

2.3.a. Définitions

2.3.a.1. Domaine de validation

Ensemble des types de matrice auquel s'applique la méthode et gamme de concentrations sur laquelle a porté la validation.

2.3.a.2. Domaine de validité

Ensemble des types de matrice auquel s'applique la méthode et gamme de concentrations sur laquelle a porté la validation et pour lequel les futurs résultats fournis par la méthode sont jugés valides.

2.3.a.3. Méthode quantitative

Méthode d'analyse qui détermine la quantité ou la fraction pondérale d'une analyse de manière à pouvoir l'exprimer sous forme de valeur numérique dans les unités appropriées.

2.3.b. Critères de performance : [17]

Toutes les méthodes utilisées par laboratoire doivent être validé pour les éléments suivants :

- Limite de détection
- Limite de quantification
- Réplicabilité
- Répétabilité
- Reproductibilité
- Justesse
- Pourcentage de récupération

De plus toutes les données brutes doivent être disponibles dans laboratoire pour consultation. Les données de validation doivent être actualisées annuellement. [17]

2.3.c. Traçabilité l'information :

Tous les renseignements concernant les analyses. Doivent être enregistrés et disponible de façon à ce que le laboratoire puisse démontrer que ces opérations sont contrôlées. [17]

2.4- Protocole du profil d'exactitude :

2.4.a. Élément de contrôle de la qualité des procédures analytiques :

En fonction du contexte de la nature et du nombre d'échantillon, un contrôle adéquat de la qualité doit faire référence au divers éléments de contrôle suivent :

Blanc de méthode analytique.

- Réplica ou duplicata de l'échantillon.
- Ajout dosé de l'échantillon.
- Matériaux de référence

Etalon[17]

2.4.b. Vérification du contrôle de l'assurance qualité :

Les éléments sont examinés lors des audits réalisés dans le cadre du programme accréditation.

Les procédures de contrôle de la qualité.

- Les critères d'acceptabilité.
- Les fréquences d'insertion du contrôle
- Les chartes de contrôle de la qualité.

Il existe plusieurs définitions et de façons calculé les différents paramètres liés à la validation d'une méthode. A l'intérieur du suivi de la qualité des activités laboratoire ; il devient essentiel d'uniformiser ces définitions ainsi que les méthodes de calcul utilisées.

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

La limite de détection d'une méthode (LDM).

La limite de quantification d'une méthode (LQM).

La limite linéarité (LL).

La fidélité ; Réplicabilité ; répétabilité ; reproductibilité ; la justesse ; la sensibilité ; et finalement la récupération quelques paramètre de la validation peuvent ne pas s'appliquer à certaines méthodes. [17]

2.4.b.1. Limite de détection d'une méthode (LDM)

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

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

1. L'estimation de la LDM.
2. l'établissement de la LDM.
3. l'évaluation du ratio de conformité.

L'estimation de la limite de détection s'effectue selon l'une des façons suivantes :

1. la concentration indiquée dans la littérature pour une méthode équivalente.
2. la concentration correspondante à un apport signal/bruit de 3 :1 dans la matrice appropriée.

3. la concentration équivalente à trois fois l'écart type d'un étalon à bas niveau dans un solvant approprié.

4. la concentration correspondante à la limite instrumentale de détection (LID).

La LID est la plus basse concentration d'un composé dans l'eau ((pure)) ou dans un solvant approprié sans la présence de matrice qu'un instrument analytique puisse détecter avec une fiabilité définie. Cette fiabilité est statistiquement différente de la réponse du bruit de fond obtenu par l'instrument. [17]

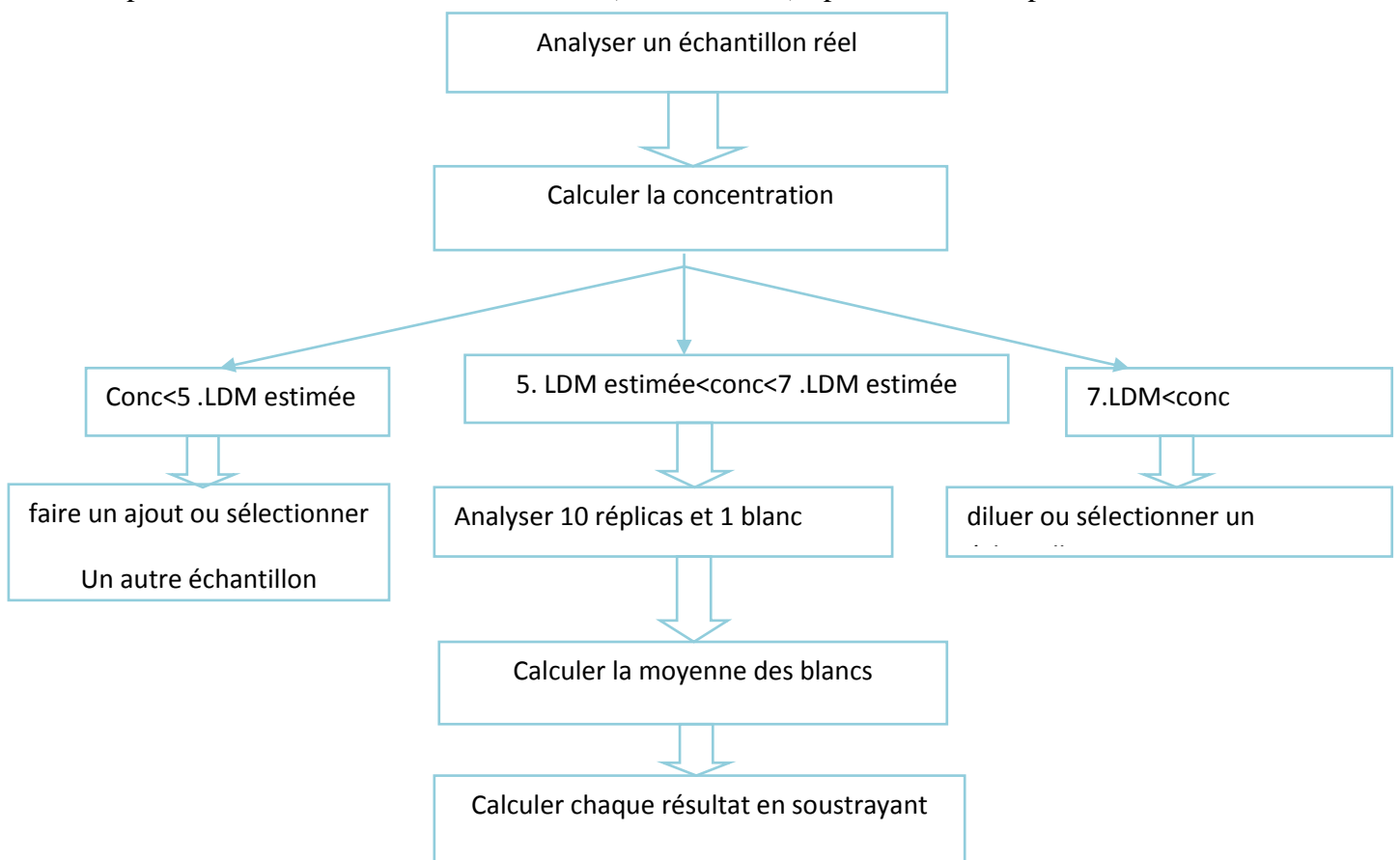
2.4.b.2. Etablissement de la limite de détection d'une méthode (LDM)

Il existe deux façons de calculer la LDM :

1. Sur une courte période à l'aide d'échantillon.
2. Sur une longue période à l'aide de duplicata.

2.4.b.2.1. Sur une courte période à l'aide d'échantillon

A partir de la limite de détection estimée (LDM estimée) ; procéder aux étapes suivantes :



A partir des résultats obtenus ; calculer

Moyenne arithmétique des répliquas

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n x}{n}$$

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

X : moyenne arithmétique d'une série de mesure.

X_i : mesure individuelle.

n : Nombre de mesure.

S : écart type d'une série mesure.[17]

2.4.b.2.2. Sur une longue période à l'aide de duplicata :[17]

Utiliser les résultats d'analyse des duplicatas journaliers pour l'année en cours.

La concentration des duplicatas ; dans une matrice enrichie ; ou une matrice naturelle selon le besoin ; doit être entre 5 et 7 fois la limite de détection estimée.

A partir des différences entre duplicata ; (40 paires au minimum doivent être utilisées).

Calculer la variance (S^2) et l'écart type S.

$$S^2 = \frac{\sum d^2}{2k} \quad S = \sqrt{S^2}$$

Où d : différence entre les paires du duplicata.

K : nombre de paires de duplicata.

S : écart type de duplicata.

2.5. a. Méthode de calcul de la limite de détection d'une méthode (LDM) :

$$L.D.M = 3 * S$$

Où : L.D.M : limite de détection de la méthode.

S : écart type des répliques.

2.5.b. Méthode de calcul du Ratio de conformité (R) :

Le calcul de la ration de conformité ; nous permet de déterminer la validité d'une démarche pour l'établissement d'une limite de détection. En général ; si le résultat du calcul pour un ratio (R) qui sert à l'établissement d'une limite de détection n'est pas situé dans un intervalle compris entre 4 et 10 ; il faut recommencer la procédure d'établissement de la limite de détection avec un échantillon .

qui a concentration plus haut ou plus basse ; selon les besoin.

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

OÙ : R : ration de conformité ;

X : moyenne arithmétique des n réplica

S : écart type des n réplica

LDM : limite de détection de la méthode.

Interprétation de la valeur du ratio de conformité (R) : [17]

Si $4 < R < 10$

La concentration utilisée est adéquate.

Si $R < 4$

Cette ration indique que la limite réelle de détection de la méthode est plus élevée que la limite de détection estimée lors des essais ; reprendre les essais en révisant la limite de détection estimée et la concentration de l'échantillon utilisé.

Si : $R > 10$

Cette ration indique que la limite réelle de détection de la méthode est plus basse que la limite de détection lors des essais ; reprendre les essais en révisant la limite de détection estimée et la concentration de l'échantillon utilisé. [17]

Limite de quantification de la méthode :

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

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

$$\text{L.Q.M} = 10 * S$$

Où : L.Q.M : limite de quantification d'une méthode.

S : écart type.

Note : lors de l'analyse d'échantillon ; les résultats d'analyse inférieurs à la limite de quantification doivent être interprétés en considérant que l'incertitude associée à la mesure est plus grande. [17]

Limite de linéarité : (L.L)

La limite de linéarité est plus haut niveau fiable de mesure qu'on puisse utilisée en tenant compte de tous les facteurs à considérer dans une méthode.

L'étendue de concentration de l'étalon qui se situe entre la LQM est la zone quantifiable utilisée dans une méthode d'analyse. Le coefficient de corrélation doit être supérieur à 0,995 pour respecter le critère de linéarité. [17]

Fidélité :

La fidélité à un niveau donné correspond à l'étroitesse de l'accord entre les résultats obtenus en appliquant le procédé expérimental à plusieurs reprises (n= 10 réplica) dans des conditions déterminées.

Selon les conditions d'exécution de l'essai ; cette caractéristique s'exprime sous forme de Réplicabilité ; de répétabilité ; ou de reproductibilité pour une méthode. [17]

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 des conditions suivantes : **même analyste ; même appareil ; même jour**. La valeur sera déterminée à partir de l'équation suivante :

$$\text{Réplica bilié} = \frac{t_{(0,975;n-1)} \times S_1}{\sqrt{n}}$$

Où : S_1 : écart type d'une série de mesure se référant à la réplabilité. [17]

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 dans moins l'un des éléments suivent est différent : l'analyste ; l'appareil ; le jour. La valeur sera déterminée à partir de l'équation suivante :

$$\text{Réplabilité} = \frac{t_{(0,975;n-1)} \times S_2}{\sqrt{n}}$$

Où : S_2 : écart type d'une série de mesure se référant à la répétabilité. [17]

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 :

$$\text{Reproductibilité} = \frac{t_{(0,975;n-1)} \times S_3}{\sqrt{n}}$$

Où S_3 : écart type d'une série de mesure se référant a la reproductibilité.[17]

2.5.c. Méthode de calcul de la Réplabilité ; Répétabilité et la Reproductibilité :

Les trois termes précédents se rapportant à la fidélité s'expriment à l'aide d'un intervalle de confiance à une concentration donnée ; en fonction de l'écart type (S_n). À un niveau de confiance

spécifié et pour un nombre donné de détermination ($n= 10$ réplica). Le niveau de confiance habituellement retenu est de 95%.

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

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

Lorsque $n \geq 30$ $t_{(0,975;n-1)} = 2$. Pour $n < 30$; il faut se référer à une table statistique de la distribution de student pour connaître la valeur de $t_{(0,975;n-1)}$ correspondant à la probabilité au dépassement bilatéral. [17]

Justesse :

La justesse à un niveau donné correspond à l'étroitesse de l'accord entre la valeur certifiée par un organisme reconnu et les résultats moyens qui seraient obtenus en appliquant 10 fois le procédé expérimental ($n=10$ réplica). La justesse se mesure ; à un niveau donné de concentration ; dans la zone quantifiable pratique de la méthode. Elle s'exprime par l'erreur relative. [17]

2.5.d. Méthode de calcul de la justesse :

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

$$\text{Justesse}(\%) = 100 - |\text{erreur relative}(\%)|$$

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

V_s : valeur suggérée.

V_0 : moyenne des valeurs observées.

[17]

Sensibilité :

La sensibilité à une concentration donnée correspond à l'apport de la variable de la grandeur mesurée à la valeur correspondante de la concentration de l'élément à doser. [17]

2.5.e. Méthode de calcul de la sensibilité :

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

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

La sensibilité = pente

Exemple de calcul pour la sensibilité[17]

Pourcentage de récupération :

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

Le taux de récupération permet d'identifier ; pour un échantillon donné ; la présence d'interférence potentielle lors du processus d'analyse.

Le taux de récupération correspond à la différence (en pourcentage) entre la concentration mesurée d'un échantillon fortifié à la concentration mesurée du même échantillon non fortifié ; divisé par la concentration de la substance ajoutée. Cet apport tient de la transformation chimique qui s'est produite ; 'il y'a lieu. Un minimum de cinq essais est demandé pour l'évaluation d'une méthode d'analyse.

Méthode de calcul de la récupération :

Dans la zone quantifiable de la méthode, analyser cinq échantillons réels. Ajouter une concentration d'au moins 50% et d'au plus 100% de la concentration réelle de la substance à doser

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

C_f : concentration d'un échantillon fortifié ;

C : concentration d'un échantillon non fortifié ;

C_a : concentration de la substance ajoutée

[17]

2.6. La Carte de contrôle

2.6.1. Définition

Une carte de contrôle est un outil statistique et graphique utilisé pour contrôler la stabilité d'une méthode d'analyse dans le temps ; c'est donc un contrôle de la qualité.

Cet outil se présente comme un tracé (graphique) dont les points représentent le suivi dans le temps d'une mesure statistique.

Ce tracé comporte cinq lignes :

-Une ligne centrale qui présente généralement **la moyenne arithmétique** de la mesure statistique évaluée sur l'ensemble des échantillons effectués.

-Deux lignes en rouge qui représentent respectivement **la limite de contrôle supérieur (LCS)** et **la limite de contrôle inférieur (LCI)**.

-Deux lignes en vert qui représentent respectivement **la limite d'alarme supérieur (LAS)** et **la limite d'alarme inférieur (LAI)**.

Les valeurs de la caractéristique contrôlée doivent se trouver à l'intérieur de ces limites ; sinon ces valeurs sont hors contrôle et doivent être examinées. [18]

La limite de contrôle supérieur :

$$\text{LCS} = \bar{x} + 3s$$

La limite de contrôle inférieur :

$$\text{LCI} = \bar{x} - 3s$$

La limite d'alarme supérieure :

$$\text{LAS} = \bar{x} + 2s$$

La limite d'alarme inférieure :

$$\text{LAS} = \bar{x} - 2s$$

1- Trace sur la carte de contrôle une ligne centrale qui est représentée par la moyenne ; les limites de contrôle en rouge et limites d'alarme en vert.

2- La carte est prête à être utilisée.

2.6.3. La remplissez une carte de contrôle :

1- Identifier la carte de contrôle. (ex : carte de contrôle du nitrate)

2- Donner un numéro à la carte de contrôle. (ex : carte n°1).

3- Inscrire la dernière date de calcul des limites.

4- Inscrire à gauche de la carte : la solution (concentration ; étalon ; ...), le paramètre effectué, la méthode d'analyse et la matrice.

5- Inscrire les valeurs des limites de contrôle et d'alarme, il faut choisir une échelle adaptée (occupant les $\frac{3}{4}$ du graphe en hauteur).

6- Inscrire les valeurs de la période préliminaire.

7- Sur chaque colonne divisant le graphe doivent figurer :

- La valeur mesurée qui est représentée par une croix.
- La date.
- Le paraphe du technicien ayant effectué le contrôle.

2.6.4. Interprétation d'une carte de contrôle :

1. Une carte de contrôle est dite idéale si :
 - Les points présentent une fluctuation naturelle.
 - Aucun point n'est en dehors des limites de contrôle.
2. On se trouve dans une situation hors contrôle si :
 - Un point est en dehors des limites de contrôles.
 - Deux points successifs sont en dehors des limites d'alarmes.
 - Sept points successifs sont situés tous au-dessus ou au-dessous de la valeur cible.
 - Sept point successifs sont positionnés du même côté de la ligne centrale.
 - Huit points successifs indiquant une tendance systématique vers le haut ou vers le bas.

2.6.5. Facteur influençant une situation hors contrôle :

- 1- Valeur mesurée incorrectement.
- 2- Erreur de calcul ou mauvaise pointage.
- 3- Erreur du manipulateur.
- 4- Mauvaise calibration d'un instrument de mesure.
- 5- Qualité de réactifs.

2.6.6. Mesure à prendre dans situation hors contrôle :

- 1- Stoppez les analyses et informer le responsable.
- 2- Recommencer la mesure avec le même étalon en question.
- 3- Réétalonner l'appareil.
- 4- Refaire les réactifs.
- 5- Refaire la solution étalon.
- 6- Procéder à une maintenance. [18]

2.7. Les types de validation :

La validation "complète" d'une méthode d'analyse comprend l'examen des caractéristiques de la méthode dans le cadre d'une étude inter-laboratoire, des performances de celle-ci (également appelée étude collaborative ou externe). Des protocoles acceptés partout dans le monde ont été établis pour la validation "complète" d'une méthode d'analyse par un essai inter-laboratoires. On peut effectuer une validation externe de:

- en participant à des circuits d'analyse inter-laboratoires ;

- en utilisant un matériau de référence certifié ou reconnu . Une "validation interne de méthode" (effectuée par un seul laboratoire) peut être appropriée. La validation de méthode par un seul laboratoire est adéquate dans plusieurs situations, notamment dans les circonstances suivantes :
- pour s'assurer de la fiabilité de la méthode avant de s'engager dans l'exercice onéreux de l'essai inter-laboratoires formel;
- pour fournir la preuve de la fiabilité d'une méthode d'analyse lorsque des données d'essai inter laboratoires ne sont pas disponibles ou lorsque l'organisation d'un essai inter-laboratoires formel n'est pas possible ;
- pour s'assurer que des méthodes validées "prêtes à l'emploi" sont correctement utilisées[19]

2.8. Domaine d'application la validation analytique :

Domaine environnemental (polluants dans les eaux, les sols...).

Domaine agro-alimentaire (sécurité des aliments...).

Domaine pharmaceutique (contrôle qualité).

Domaine médicolegal (cf. les experts...).

Industrie en général (Qualité des résultats)

3. Le sulfate

3.1. Définition :

Le sulfate est un des éléments majeurs des composés dissouts dans l'eau de pluie. Des concentrations importantes en sulfate dans l'eau que nous buvons peuvent avoir un effet laxatif important combiné avec le calcium et le magnésium, les deux composés majeurs de la dureté de l'eau. Le sulfate peut être attaqué par une bactérie qui le réduit en sulfure d'hydrogène (H_2S).[20]

3.2. L'impact du sulfate

Le sulfate est un composé chimique naturellement présent dans la quasi-totalité des eaux naturelles. Il provient de l'oxydation des minerais de sulfites (sulfate de sodium, sulfate de magnésium et sulfate de calcium), de la présence de schistes ou encore de déchets industriels. On retrouve également le sulfate dans l'eau de pluie et malheureusement bien trop souvent dans l'eau que nous consommons.[21]

3.3. Comment le sulfate se retrouve présent dans l'eau :

Certains sols et certaines pierres contiennent des minéraux de sulfate. Comme l'eau souterraine se déplace à travers ceux-ci, certains sulfates sont dissous dans l'eau.

Parmi les minéraux qui contiennent du sulfate on peut citer le sulfate de sodium, le sulfate de magnésium et le sulfate de calcium(gypse).[20]



Figure N°07: Sulfate de Magnésium **Figure N°08 :** Sulfate de sodium **Figure N°09 :**Sulfate de calcium

3.4. Origine et différents usages du sulfate

L'Organisation mondiale de la Santé (OMS) a réglementé son utilisation, consciente de l'impact négatif du sulfate sur la santé. Ainsi une eau potable doit respecter scrupuleusement les normes fixées, soit 500 mg/l maximum.[21]

En dessous, de 250 mg/l, on considère que l'altération du goût est minimale

À partir de 250 mg/l : détection par le goût du sulfate de sodium

À partir de 1000 mg/l : détection par le goût du sulfate de calcium

Le sulfate est de plus un composé chimique présent dans bien des domaines de l'industrie moderne, et de nombreux produits cosmétiques, alimentaires sanitaires, etc. en contiennent.[21]

3.5. Quels risques pour la santé des personnes buvant de l'eau avec des concentrations hautes en sulfate?

Les personnes pas habituées à boire de l'eau avec un niveau important de sulfate peuvent souffrir de déshydratation et de diarrhées en buvant celle-ci. Les enfants sont souvent plus sensibles au sulfate que les adultes. Par mesure de sécurité, l'eau avec un niveau de sulfate excédant 400mg/L ne devrait pas être utilisée pour la préparation de nourriture pour bébés. Des enfants plus vieux et des adultes s'habituent aux eaux dont la concentration en sulfate est élevée après quelques jours.[20]

3.6. Conséquences du sulfate sur la sante

L'impact du sulfate sur votre santé est donc à ne pas négliger, étant donné qu'il est très présent dans l'alimentation et dans l'eau. Son dosage est à surveiller de très près, ce que vous pouvez faire facilement grâce à nos kits de tests ou en passant via notre laboratoire partenaire.

Le sulfate peut être ingéré grâce à l'alimentation, mais les effets du sulfate sur la santé dépendent de nombreux facteurs. On peut citer entre autres, la dose ingurgitée, la fréquence, l'environnement et les conditions de l'intoxication, le poids de la victime ainsi que son état de santé.

Des doses importantes de sulfate dans l'eau que vous buvez peuvent avoir un effet laxatif sur l'organisme. Le sulfate est susceptible dans ce cas de provoquer des diarrhées entraînant à la longue une grave déshydratation. Des troubles digestifs ainsi que des nausées peuvent survenir et entraîner chez certaines personnes des douleurs abdominales aiguës.[21]

3.7. Comment éliminer le sulfate présent dans l'eau

Il y a trois systèmes de traitement qui permettent d'éliminer le sulfate présent dans l'eau destinée à la consommation : l'osmose inverse, la distillation, et l'échangeur d'ions. Les filtres à charbon, les adoucisseurs et les filtres à sédiments ne permettent pas de l'éliminer. Les adoucisseurs permettent seulement de transformer le sulfate de magnésium ou de calcium en sulfates de sodium, qui est plus laxatif.[20]

3.7.1.L'osmose inverse :

Est un système de traitement de l'eau qui élimine la plupart des éléments dissous et des produits chimiques, tel que le sulfate, présents dans l'eau en poussant l'eau à travers une surface en plastique similaire à la cellophane connue en tant que "membrane semi-perméable".

Généralement, cela peut permettre d'éliminer entre 93 et 99% du sulfate dans l'eau destinée à la consommation. Cela dépend du type d'unité.

Une petite unité d'osmose inverse produit environ 12 litres d'eau par jour. Une unité légèrement plus grande, normalement installée sous l'évier, produira entre 19 et 75.6 litres par jour. Une unité d'osmose inverse produit généralement seulement 3.8 litres d'eau chaque 15-38 litres d'eau traitée. L'eau restante est rejetée.[20]

3.7.2.La distillation :

Est un système de traitement d'eau dans lequel l'eau est portée à ébullition, puis la vapeur est refroidie jusqu'à ce qu'elle condense dans un récipient séparé. Les substances dissoutes, telles que le sulfate, reste dans le récipient initial.

Si elles sont mises en place correctement, les unités de distillation peuvent éliminer presque 100% des sulfates. Les unités de distillation ont besoin d'environ 4 heures pour produire 3.8 litres d'eau, donc par conséquent ce type de traitement utilise une quantité substantielle d'énergie pour cette opération.[20]

3.7.3. L'échangeur d'ion :

Est la méthode la plus connue pour éliminer de grosses quantités présentes dans l'eau pour des installations publiques, ou des unités commerciales, mais le plus souvent pour un usage résidentiel privé. C'est un procédé où un élément chimique est remplacé par un autre.

De nombreuses personnes sont familières avec l'adoucissement de l'eau, un type conventionnel de systèmes échangeurs d'ion. Ce système fonctionne de telle manière que de l'eau dure -chargée en calcium et en magnésium- passe par un réservoir rempli de résine spéciale saturée avec des ions de sodium. Les minéraux qui provoquent la dureté de l'eau se collent à la résine, et à la place du sodium et dissout dans l'eau. Les systèmes échangeurs d'ions pour éliminer le sulfate utilisent un type de résine différent, mais travaillent de manière analogue. Les ions sulfates présents dans l'eau échangent leurs places avec les autres ions qui sont sur la résine, habituellement le chlore. Lorsque la résine est pleine de sulfate, elle doit être régénérée avec une solution salée.

Les adoucisseurs d'eau ne permettent pas d'éliminer les sulfates, et les systèmes permettant d'éliminer le sulfate ne réduisent pas la dureté de l'eau, bien que certaines unités commerciales peuvent à la fois réduire la dureté de l'eau et éliminer les sulfates.

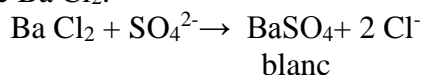
Si à la fois un adoucisseur d'eau et une élimination des sulfates, l'adoucisseur d'eau est généralement placé avant le système d'élimination du sulfate.

Chaque système de traitement d'eau nécessite une maintenance régulière afin de maintenir une qualité de fonctionnement à travers le temps. Il est important de suivre les recommandations du fabricant pour la maintenance des systèmes de traitement d'eau.[20]

3.8. Protocole expérimentale Détermination des Sulfates (SO_4^{2-})

- **Principe :**

Les ions sulfates sont précipités et passés à l'état de sulfate de baryum en présence de BaCl_2 .



- **Appareil :**

Spectrophotomètre UV Visible

- **Réactifs :**

Solution mère de sulfates à 1 g/l à partir de Na_2SO_4

Peser 1,479 g de Na_2SO_4 1000 ml d'eau distillée.

Solution stabilisante :

Acide chlorhydrique (c)	60 ml.
Ethanol	200 ml.
Chlorure de sodium	150 g.
Glycérol	100 ml.
Eau distillée	Q.S.P. 1000 ml.

Solution de chlorure de baryum :

Chlorure de baryum	150 g.
Acide chlorhydrique	5 ml.
Eau distillée	Q.S.P. 1000 ml.

- **Gamme d'étalonnage :**

Prendre 8 béchers de 250 ml.
Laver très bien avec du savon et une lavette.
Rincer abondamment avec l'eau du robinet.
Rincer avec une solution acide chlorhydrique
Rincer avec l'eau du robinet puis avec de l'eau distillée.

- **Remarque :**

- Les échantillons troubles ou colorés doivent être filtrés sur filtre de 0,45 μm .
- Les échantillons qui contiennent plus de 70 mg/l SO_4^{2-} doivent être dilués avant détermination.

Tableau N°03 : Game d'étalonnage

N° Bécher	0	1	2	3	4	5	6	7
solutio mère à 1g/l	0	1 ml	2 ml	3 ml	4 ml	5 ml	6 ml	7 ml
qsp	100 ml	100 ml	100 ml	100 ml	100 ml	100 ml	100 ml	100 ml
solution stabilisante	5 ml	5 ml	5 ml	5 ml	5 ml	5 ml	5 ml	5 ml
chlorure de baryum	2 ml	2 ml	2 ml	2 ml	2 ml	2 ml	2 ml	2 ml
Agitation 1 mn.								
concentration finale mg/l SO_4^{2-}	0	10	20	30	40	50	60	70

Enregistrer la gamme dans le spectrophotomètre à la longueur d'onde λ 422.

- **Mode opératoire :**

- Prendre 20 ml d'eau à analyser puis compléter à 100 ml d'eau distillée.

- Ajouter 5 ml de la solution stabilisante.
- Ajouter 2 ml de chlorure de baryum.
- Agiter énergiquement pendant 1 mn.
- Passer au spectrophotomètre $\lambda = 420 \text{ nm}$.

- **Expression des résultats :**

$[\text{SO}_4^{2-}] \text{ mg/l} = \text{la valeur lue sur le spectrophotomètre} \times \text{facteur de la dilution.}$

Conclusion

Conclusion

Toute analyse, chimique, biologique ou autre, nécessite la mise au point de méthodes de séparation, d'identification et de dosage des analytes avec des résultats qui doivent être les mêmes pour tout opérateur procédant à l'analyse en question. (Tout laboratoire doit prendre les dispositions appropriées pour s'assurer qu'il est en mesure de fournir, et qu'il fournit, avec ses analyses des données du niveau de qualité requis. De telles dispositions comprennent l'utilisation de procédures de contrôle interne de qualité mais aussi l'utilisation de méthodes d'analyse conformes et validées .La validation est fondée sur une analyse statistique des méthodes analytiques, basée sur un certain nombre de critères, aboutissant à une assurance de donner des résultats fiables. Donc, elle a pour but de démontrer que les techniques correspondent à l'utilisation pour laquelle elles sont proposées. Ceci fait clairement apparaitre le lien très étroit qui existe entre la qualité d'une analyse et la validation de la méthode qui permet de la faire. Notre travail s'inscrit dans cette optique. Il avait pour objectif de tester les principaux paramètres de validation de la méthode analytique de dosage des sulfates afin de s'assurer de l'efficacité du traitement des eaux usées au niveau de la filiale Antibiotical(Saidal)avant leur rejet dans le milieu naturel mais malheureusement ça n'a pas abouti comme nous aurions voulu à cause de la pandémie covid 19.

Références Bibliographiques

Références Bibliographiques

[1] : (Grosclaude, 1999).

[2] : Rejsek 2002 (mathieu et pieltain 2002).

[3] : Rodier, 2005 (rodier et al, 2005).

[4] : (Mathieu et pieltain, 2003).

[5] : Source : OMS *(1989) - FAO *(1985)

[6] : Source : journal officiel de la république algérienne (2006)

[7] : <http://fr.calameo.com/read/0021858247bd0adf1a4fe>

[8] : <https://www.memoireonline.com/02/13/6916/rapport-de-stage-effectue-du-28-fevrier-2010-au-28-aot-2010-au-sein-de-l-entreprise-groupe-said.htm/>

[9] : Yahiaoui N., Mémoire de magister « Etude de l'adsorption des composés phénoliques des margines d'olive sur carbonate de calcium, hydroxyapatite et charbon actif », Université Mouloud Mammerim Tizi Ouzou, 2012.

[10] : Ramdani S., Soltana F., mémoire ingénieur « Détermination simultanée de l'aluminium et du fer par spectrophotométrie dérivée à l'aide de la méthode Zero-Crossing », Université A. M Bejaia, 2003.

[11] : Meyer et Denier « spectroscopie pratique dans le domaine du visible et de l'ultraviolet », Bull. Un. Phys. 784. P (895 – 908), 1996.

[12] : Benaissa A., thèse doctorat « Etude de la dégradation photocatalytique d'un colorant synthétique et d'un tensioactif », Université Mentouri Constantine, 2011.

[13] : Lamia Boukemara, mémoire magister « étude de l'adsorption des ions phosphate sur des oxy-hydroxydes cas de l'hydroxyde de fer, Université Mentouri de Constantine, 2009.

[14] : Chebil L., thèse « acylation des flavonoïdes par les lipases de candida antarctica et de pseudomonas cepacia: études cinétique, structurale et conformationnelle », institut national polytechnique de lorraine, 2006.

[15] :J. Voyer, J. Dubard, J. Hameury, J-R. Filtz, Article « Etalonnage en transmission spectrale de filtres pour lecteur de micro- plaque Elisa, Division Optique, 29 Avenue Roger Hennequin 78197 Trappes Cedex, Laboratoire National de Métrologie et d'Essais (LNE).

[16] :J. Mothes, Techniques modernes de Contrôle des fabrications DUNOD, 1952.

[17] :ISO 9001 système qualité – modèle pour l'assurance de la qualité en conception ; développement ; production ; installation et prestation associée.

[18] :Carte de contrôle ; formation aux métiers de l'eau àTizi-ouzou ; 2017.

[19] :(Feinberg, 2004).

[20] :<https://www.lenntech.fr/sulfates.htm#Health%20risks%20for%20humans%20who%20drink%20water%20containing%20high%20sulfate%20levels>

[21] : <https://www.josmose.fr/blog/128-l-impact-du-sulfate-sur-votre-sante>