

**Université Pierre et Marie Curie, École des Mines de Paris
& École Nationale du Génie Rural des Eaux et des Forêts**

**Master 2 Sciences de l'Univers, Environnement, Ecologie
Parcours Hydrologie-Hydrogéologie**

**Mise au point d'un protocole pour l'analyse des hydrocarbures
totaux dans l'eau**

Auteur : Julien Pointard

Directeurs de recherche : Jean-François Moisan

Laure Menjou



**Syndicat Interdépartemental Pour
l'Assainissement de l'Agglomération
Parisienne, 82 Avenue Kléber,
Colombes, Hauts-de-Seine 92700**

26/09/2008



Sommaire

. Remerciements	Page 3
. Résumé	Page 4
. I) Introduction	Page 5
. 1) Cas général : les eaux usées	Page 5
. 2) Contexte de l'étude : les HCT dans l'environnement	Page 5
. a) Production et propriétés chimiques des HCT	Page 5
. b) Mesure des HCT	Page 7
. c) Impact des HCT pour l'homme et l'environnement	Page 7
. II) Présentation du laboratoire d'étude : le SIAAP	Page 8
. 1) Origine, statut et objectifs du SIAAP :	Page 8
. 2) Présentation des principales installations du SIAAP :	Page 8
. 3) La mission du SIAAP :	Page 9
. 4) La DRD :	Page 10
. III) Habilitations :	Page 10
. IV) Principe du dosage des HCT sur les déchets solides et liquides	Page 11
. 1) Extraction des hydrocarbures	Page 11
. a) Extraction (cas des solides)	Page 11
. b) Marche à suivre en cas d'apparition d'une 3ème phase après la centrifugation	Page 12
. c) Extraction (cas des liquides)	Page 12
. d) Marche à suivre en cas de formation d'émulsion.	Page 12
. 2) Purification (Etape commune aux échantillons solides et liquides)	Page 12
. 3) Analyse	Page 12
. 4) Expression des résultats	Page 12
. a) Cas des solides	Page 12
. b) Cas des liquides	Page 13
. V) Mise au point d'un protocole pour le dosage des HCT selon la norme eau :	Page 16
. VI) Principe du dosage des HCT dans l'eau selon la norme eau	Page 19
. 1) Echantillonnage	Page 19
. 2) Extraction	Page 19
. 3) Purification	Page 20
. 4) Concentration	Page 20
. 5) Analyse par CPG/FID	Page 21
. VII) Evaluation de la méthode	Page 23
. 1) Caractérisation de la méthode alternative :	Page 23
. a) Résultats : Domaine de linéarité :	Page 24
. b) Résultats : Vérification de la limite de quantification choisie	Page 25
. 2) comparaison des deux méthodes	Page 26
. VIII) Estimation des incertitudes	Page 31
. 1) Estimation de $u_{\text{échantillon}}(C)$: étude de fidélité	Page 32
. a) Plan d'expérience	Page 32
. b) Résultats	Page 32
. 2) Estimation de u_{grandeur}	Page 34
. a) Définition	Page 34
. b) Détermination de $U(C_{\text{ét}})$, l'incertitude sur l'étalonnage	Page 34
. c) Détermination de $U_{\text{étalonnage,A}}$	Page 35
. d) Détermination de $U_{\text{étalonnage,B}}(C)$	Page 42
. e) Détermination de $U(C_{\text{ét}})$	Page 44
. f) Détermination de $U(V_{\text{seringue}})$	Page 44
. g) Détermination de $U(V_{\text{prélevé}})$	Page 45
. h) Détermination de $U_{\text{grandeur}}(C)$	Page 45
. 3) Détermination de l'incertitude-type totale : $U_T(C)$	Page 46
. IX) Conclusion	Page 48
	Page 49

Remerciements

Avant toute chose, j'aimerais remercier mes maîtres de stage, Mme Laure Menjou (Responsable du laboratoire d'analyses) et Monsieur Jean-François Moisan (Responsable adjoint du laboratoire d'analyses), sans qui ces quelques mois de stage ne se seraient peut-être pas aussi bien passés. Ils ont su se rendre disponible quand j'avais besoin d'eux et ils ont toujours su répondre avec pédagogie aux questions que je me posais. Leur regard et leur expérience m'ont été d'une grande aide.

J'aimerais également remercier Mlle Emilie Colzati et Mlle Sandra Gros-Daillon pour m'avoir formée au poste « Hydrocarbure totaux » lors de mon arrivée au laboratoire. Elles ont toujours su être à mon écoute sachant me donner des conseils quand il le fallait et me rassurer dans les moments de doute.

Enfin, mes remerciements iront également à l'équipe technique du laboratoire pour leur accueil, leur disponibilité, leur gentillesse et tous les précieux conseils qu'ils m'ont apportés durant ce stage.

Ce stage n'aurait pas été aussi enrichissant sans leur participation.

Résumé

Les hydrocarbures totaux sont des composés organiques provenant de la distillation du pétrole et faisant partie de la famille des polluants organique persistant (POP). Il est indispensable de connaître leur concentration dans l'eau pour déterminer l'exposition des organismes vivants et procéder à une évaluation des risques environnementaux et sanitaires. Pour quantifier les hydrocarbures totaux dans l'eau, un protocole analytique a été mis en œuvre selon la norme eau [2] (extraction par solvant, purification sur cartouche de florisil, concentration et enfin analyse par chromatographie en phase gazeuse couplée à un détecteur à ionisation de flamme). Une fois le protocole mise en place, la validation de la méthode selon la norme XP T 90-210 [4] puis l'estimation des incertitudes selon la norme XP T 90-220 [5] ont été réalisées.

Mots clés : hydrocarbures totaux ; eau ; protocole ; validation méthode ; incertitudes ; norme.

Summary

Hydrocarbons oil are organic compounds coming from the distillation of oil and being part of persistent organic pollutants (POPs) family's. It's necessary to know their concentration in water to determine the exhibition of living organisms and to undertake a valuation of environmental and health risks. To quantify hydrocarbons oil in water, an analytical protocol was developed according to water norm [2] (extraction by solvent, purification on florisil cartouche, concentration and finally analysis by gas chromatography coupled with flame ionization detector). Once the protocol is executed, the validation of method according to norm XP T 90-210 [4] followed by the estimation of uncertainties according to norm XP T 90-220 [5] were carried out.

Key words : hydrocarbons oil ; water ; protocol ; method validation ; uncertainties ; norm.

I) Introduction

1) Cas général : les eaux usées

On distingue trois grandes catégories d'eaux usées : les eaux domestiques, les eaux industrielles et les eaux pluviales. Les cours d'eau ont une capacité naturelle d'épuration. Mais cette capacité a pour effet de consommer l'oxygène de la rivière et n'est pas sans conséquences sur la faune et la flore aquatiques. Lorsque l'importance du rejet excède la capacité d'auto-épuration de la rivière, la détérioration de l'environnement peut être durable. Les zones privées d'oxygène par la pollution entraînent la mort de la faune et de la flore où créent des barrières infranchissables empêchant notamment la migration des poissons. La présence excessive de phosphates, en particulier, favorise le phénomène d'eutrophisation, c'est-à-dire la prolifération d'algues qui nuisent à la faune aquatique, peuvent rendre la baignade dangereuse et perturbent la production d'eau potable.

Les eaux usées domestiques proviennent des différents usages domestiques de l'eau. Elles sont essentiellement porteuses de pollution organique. Elles sont généralement chargées de détergents, de graisses, de solvants, de débris organiques ... et en eaux "vannes". Il s'agit des rejets provenant des toilettes, chargés de diverses matières organiques azotées et de germes fécaux.

La pollution journalière produite par une personne utilisant de 150 à 200 litres d'eau est évaluée entre 70 à 90 grammes de matières en suspension, 60 à 70 grammes de matières organiques, 15 à 17 grammes de matières azotées, 4 grammes de phosphore et plusieurs milliards de germes pour 100 ml d'eaux usées.

Les eaux pluviales peuvent, elles aussi, constituer des causes de pollutions importantes des cours d'eau, notamment pendant les périodes orageuses. L'eau de pluie se charge d'impuretés au contact de l'air (fumées industrielles), puis, en ruisselant, entraîne des résidus déposés sur les toits et les chaussées des villes (huiles de vidange, carburants, résidus de pneus et métaux lourds...).

Les eaux industrielles sont très différentes des eaux usées domestiques. Leurs caractéristiques varient d'une industrie à l'autre. En plus de matières organiques, azotées ou phosphorées, elles peuvent également contenir des produits toxiques, des solvants, des métaux lourds, des micropolluants organiques, des hydrocarbures. Certaines d'entre elles doivent faire l'objet d'un prétraitement de la part des industriels avant d'être rejetées dans les réseaux de collecte. Elles sont mêlées aux eaux domestiques que lorsqu'elles ne présentent plus de danger pour les réseaux de collecte et ne perturbent pas le fonctionnement des usines de dépollution [A].

Le présent travail est centré sur un paramètre que l'on retrouve dans les eaux usées : les hydrocarbures totaux (HCT). Une des principales sources est bien entendu les eaux résiduaires de l'industrie du pétrole.

2) Contexte de l'étude : les HCT dans l'environnement

a) Production et propriétés chimiques des HCT

Les hydrocarbures sont des composés organiques à base de carbone et d'hydrogène provenant de la distillation du pétrole. Les produits pétroliers sont utilisés généralement comme carburant, lubrifiant ou diluant [1].

Les hydrocarbures servent également de base à la synthèse de nombreux matériaux utilisés dans notre quotidien : bitumes et asphaltes, polymères (matières plastiques, fibres synthétiques (Nylon)), résines de synthèse, solvants (peintures, colles,...), engrais, pesticides, produits pharmaceutiques, détergents et détachants, produits d'hygiène et cosmétiques.

Les hydrocarbures peuvent être d'origine naturelle ou synthétique. La principale source d'hydrocarbures naturels est constituée par des ressources fossiles telles que le pétrole et le gaz naturel. La société occidentale actuelle s'est largement développée en basant son économie sur l'utilisation massive des hydrocarbures en tant que combustible. Cela a permis un développement rapide des moyens de transport (automobile, avion,...) à faible coût. La demande mondiale d'énergie primaire demeure en forte croissance et elle a peu de chance de diminuer, à moyen terme, compte tenu du développement souhaitable et nécessaire des pays les moins riches. Les deux demandes les plus sensibles concernent l'électricité dans les mégapoles et les carburants pour les transports. Actuellement, les combustibles fossiles (pétrole, gaz naturel, charbon) fournissent 90 % de l'énergie primaire, tandis que les hydrocarbures (pétrole et gaz) sont considérés comme les énergies de bouclage, permettant de répondre à tout niveau de demande. Cependant, les réserves de pétrole sont importantes, mais limitées. En effet, la moitié des réserves prouvées de pétrole seront déjà consommées en 2020 (Tissot B., 2001).

Les hydrocarbures peuvent être linéaires (paraffines), ramifiés (isoparaffines), cycliques (naphtènes), aromatiques ou oléfiniques (contenant un ou plusieurs liens doubles). Les produits pétroliers sont des mélanges complexes qui peuvent contenir des centaines d'hydrocarbures différents, tous dans des concentrations variables et dont plusieurs sont non identifiés. Par exemple, la composition de l'essence fraîche varie selon l'origine du pétrole brut de départ, le procédé de fabrication ou le grade; plusieurs centaines de produits différents, allant du propane aux composés aromatiques ayant dix carbones, de même que certains additifs peuvent en faire partie. Bien que les produits pétroliers contiennent des traces de composés polaires tels que les mercaptans, les alcools, les phénols, les indoles, les pyrroles, etc., ils sont constitués majoritairement d'hydrocarbures non polaires. Lorsqu'ils sont rejetés dans l'environnement, les constituants du produit pétrolier sont altérés par des mécanismes de biodégradation, d'évaporation, de lixiviation, etc. et présentent, à l'analyse, des patrons chromatographiques tout à fait différents de ceux des mélanges frais. Les composés observés après la dégradation correspondent en effet aux fractions les plus persistantes du mélange original [1].

Les HCT ont une solubilité variable dans l'eau et sont plus au moins réactifs vis-à-vis de l'acide sulfurique. Leur biodégradabilité est aussi variable et encore mal connue (Berné F., Cordonnier J., 2000).

Leur comportement dans l'eau peut être schématisé par le tableau 1.

Hydrocarbures	Réactivité H₂SO₄	Solubilité eau
Paraffiniques - CH ₃ C _n H _{2n+2}	Peu réactifs	Insolubles
Cycloparaffiniques - CH ₂ C _n H _{2n}	Assez peu réactifs	Assez insolubles
Oléfiniques - CH ₂ Cyclooléfiniques	Réactifs	Peu solubles
Aromatiques - CH	Très réactifs	Très solubles

Tableau 1 : Comportement des hydrocarbures

b) Mesure des HCT

Leur dosage reste difficile pour plusieurs raisons :

- existence de plusieurs méthodes standards ou normalisées avec leurs propres variantes opératoires dont certaines choisies pour l'application à une réglementation sont inadaptées au suivi des installations.
- Interférence de composés polaires lors des méthodes par infrarouge ou de matières organiques diverses lors des méthodes par extraction et gravimétrie (Berné F., Cordonnier J., 2000).

Dosage par spectrophotométrie Infra Rouge : le principe est d'extraire directement les HCT par un solvant, le tétrachlorure de carbone (CCl_4), d'opérer éventuellement une purification pour éliminer les matières organiques polaires qui auraient été co-extraites et de lire, par spectrophotométrie, les concentrations correspondant aux adsorptions en des longueurs d'onde remarquables.

Cependant, l'utilisation des substances qui appauvrissent la couche d'ozone est soumise à une réglementation européenne issue du Protocole de Montréal (Règlement 2037/2000 du Parlement Européen et du Conseil du 29 juin 2000) : leur production et leur utilisation sont interdites à quelques exceptions près.

Le tétrachlorure de carbone (CCl_4) utilisé dans ce protocole (normes NF T 90 114 et T 90 203), outre sa toxicité qui rend son emploi délicat dans les laboratoires, est directement concerné par cette réglementation.

Un durcissement du contrôle exercé par le Ministère chargé de l'Environnement (MEDD) interdit la vente du CCl_4 pour l'analyse des hydrocarbures dans les eaux. Cette interdiction est justifiée par l'existence d'une autre norme d'analyse qui permet le dosage des hydrocarbures après extraction au moyen d'un solvant d'origine pétrolière, par chromatographie en phase gazeuse, selon la norme NF EN ISO 9377-2 [2] (Berné F., Cordonnier J., 2000).

Dosage par chromatographie en phase gazeuse :

Le principe est d'extraire les HCT contenus dans l'échantillon d'eau à l'aide d'un agent d'extraction, élimination des substances polaires par purification et analyse par chromatographie en phase gazeuse couplée à un détecteur à ionisation de flamme (GC/FID) [2]. C'est selon cette méthode que le présent travail a été effectué et que l'indice hydrocarbure a été calculé. On entend par indice hydrocarbure, la somme des concentrations des composés extractibles par un solvant hydrocarboné, dont le point d'ébullition est compris entre 36°C et 69°C , non adsorbés lors de la purification et dont les temps de rétention, en chromatographie, sont compris entre ceux du *n*-décane ($\text{C}_{10}\text{H}_{22}$) et du *n*-tétracontane ($\text{C}_{40}\text{H}_{82}$) [2].

c) Impact des HCT pour l'homme et l'environnement

Les hydrocarbures font partie de la famille des polluants organique persistant (POP) qui sont des molécules ayant les propriétés d'être toxiques, persistantes dans l'environnement, bioaccumulables et pouvant être transportées sur de longues distances. Nous pouvons prendre l'exemple des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) qui font partie des POP.

En 2003 et 2004 des bouteilles en résine thermoplastique et des fragments de plastique usagés ont été recueillis et analysés pour la contamination en polluants organiques persistants. Les échantillons ont été pris dans les eaux du Pacifique Nord ainsi que sur des sites en Californie, Hawaii, Guadeloupe et le Mexique. La concentration totale en HAP a varié de 39 à 1200 ng/g et en hydrocarbures aliphatique de 1,1 à 8600 $\mu\text{g/g}$ (Rios Lorena M. et al., 2007).

Les hydrocarbures sont des constituants importants de nombreux types de déchets et des sols contaminés [3].

Aujourd'hui, la majorité des hydrocarbures utilisés sont brûlés soit pour alimenter le moteur d'un moyen de transport, soit pour produire de l'énergie primaire (chauffage au fioul) ou secondaire (électricité). Les impacts environnementaux de la combustion des hydrocarbures sont considérables : pollution atmosphérique, augmentation de l'effet de serre.

Malheureusement, les effets nocifs de ce type de composé organique ne s'arrêtent pas à l'environnement. Par l'exemple, la pollution provoquée par l'automobile cause de nombreuses maladies et de morts prématurées en raison des émissions de polluants aériens comme les hydrocarbures (MacLean Heather L., Lave Lester B., 2003).

D'autres recherches ont montré le pouvoir mutagène des eaux polluées en hydrocarbures. Une étude a été réalisée sur une plante herbacée connue sous le nom de *Allium cepa*. Un test de mutation chromosomique a été effectué chez les cellules de *Allium cepa* exposées aux eaux de la rivière Guaecá, localisée dans la ville de São Sebastião, au Brésil, qui a ses eaux polluées en raison d'une fuite de canalisation pétrolière. Les analyses ont montré des effets clastogéniques (formation de chromosome) et des effets d'aneugéniques (perte de chromosome) pour les racines exposées aux eaux polluées du fleuve Guaecá, en plus de l'induction de la mort cellulaire. Probablement tous les effets observés ont été incités par les hydrocarbures provenant de la fuite de pétrole (Leme Daniel M. et al, 2008).

II) Présentation du laboratoire d'étude : le SIAAP

1) Origine, statut et objectifs du SIAAP :

- les dates importantes :

Création, en 1807, des services d'Assainissement de la ville de Paris mais également du Service des Eaux et Egouts du département de la Seine. En 1871, la section de l'Assainissement de la Seine est créée. Le 31 août 1970, un arrêté ministériel entérine la Création du SIAAP. En 1999 à lieu une réorganisation administrative du SIAAP avec une direction générale de 100%. La territorialisation du SIAAP se fait en 2001.

- STATUT du SIAAP :

Le SIAAP est un organisme public et plus particulièrement un établissement public à caractère administratif.

- Objectifs du SIAAP :

A l'horizon 2015, les objectifs du SIAAP sont :

Redonner la vie à la Seine en augmentant la qualité des rejets et en traitant 100% des eaux usées en temps sec et la majeure partie en temps de pluies.

Mettre en œuvre des équipements insérés dans l'environnement.

Rechercher des filières pérennes de valorisation des boues [B].

2) Présentation des principales installations du SIAAP :

Seine Amont : Construite en 1987, Seine amont située à Valenton (94) est une usine qui permet le traitement du carbone, azote et phosphore. Sa capacité journalière est de 600000 m³/j par temps sec et de 1 500 000 m³/j par temps de pluie. Elle a doublé sa capacité de traitement en 2006, grâce à la construction de nouvelles unités. Innovante pour le traitement des boues, l'usine a opté pour le séchage thermique. 100 % des boues sont ainsi valorisés comme engrais, destinés à la grande culture et aux espaces verts, ou comme combustible. Pour limiter les nuisances liées au trafic routier, l'évacuation des résidus, issues du traitement

des boues, s'effectue par train via une plate forme ferroviaire aménagée à l'intérieur de l'usine.

Seine Aval : Près de 80 % des effluents produits par les franciliens, soit l'équivalent de 6 millions d'habitants, sont dirigés vers l'usine Seine aval à Achères (78). Bien que les volumes traités sur ce site soient en réduction, Seine aval demeure la plus importante usine d'épuration d'Europe. D'importants travaux de modernisation ont été entrepris sur le site avec la mise en service de l'unité de clarifloculation et l'inauguration de l'unité de nitrification-dénitrification. Créée en 1940, c'est la plus ancienne usine d'épuration de l'agglomération parisienne. Sa capacité journalière est de 1 700 000 m³ par temps sec et permet le traitement du carbone et du phosphore.

Seine Centre : Construite en 1998, Seine centre à Colombes (92) traite les eaux usées de l'ouest parisien avec une capacité de 240 000 m³/j par temps sec et permet le traitement du carbone, phosphore et de l'azote. Sa conception architecturale a permis l'intégration souterraine des ouvrages de traitement, habituellement situés en plein air, ce qui a totalement supprimé les risques de nuisances olfactives.

Seine Grésillons : Mise en service en février 2007, Seine Grésillons est la cinquième et dernière usine du SIAAP à avoir été construite, située à Triel-sur-Seine (78), qui se substitue à la station d'épuration de Carrières-sous-Poissy qui ne répondait plus aux nouvelles normes réglementaires. Elle traite les eaux usées domestiques et les eaux pluviales de 18 communes du Val-d'Oise et des Yvelines et permet le traitement du carbone, de l'azote et du phosphore. Seine Grésillons incarne la nouvelle génération des usines d'épuration, intégrée dans le paysage, compacte et entièrement couverte pour éviter toutes nuisances pour les riverains. Sa capacité journalière est de 100 000 m³ par temps sec et de 156 000 m³ par temps de pluie s'étendant sur une superficie de 24 hectares.

Marne Aval : L'usine Marne aval a été créée, à Noisy-le-Grand (93) en 1976, pour faire face au développement de l'urbanisation à l'est de Paris. Usine de taille moyenne, elle traite les eaux usées de 125 000 habitants de Seine-Saint-Denis et de Seine-et-Marne. Marne aval va faire l'objet d'une rénovation complète pour atteindre une capacité de traitement de 75 000 m³/jour en 2009. Le chantier a débuté en janvier 2007. Sa capacité journalière est de 30 000 m³/j par temps sec et permet le traitement du carbone et de l'azote [B]

3) La mission du SIAAP :

Elle consiste à transporter les 3 millions de m³ /j d'eaux usées provenant des quatre départements (Paris, Hauts-de-Seine, Seine-Saint-Denis, Val-de-Marne) et des 180 communes rattachées au syndicat et de les épurer dans ses 5 usines. La zone d'action du SIAAP s'établit sur une surface de 2000 km² équivalent à une population de 8.4 millions d'habitants.

Au pied de chaque habitation, les égouts recueillent les eaux usées et les dirigent vers les émissaires du SIAAP (énormes tuyaux de 2,5 à 6 m de diamètre, situés jusqu'à 100 m de profondeur).

Arrivées dans les usines d'épuration, les eaux usées sont débarrassées des pollutions carbonées, azotées et phosphatées qu'elles contiennent avant d'être rejetées dans la Seine et dans la Marne.

Dans le but de mieux traiter les eaux, deux nouvelles étapes de dépollution améliorent le traitement des eaux sur les sites d'épuration du SIAAP. Le traitement du phosphate largement présent dans les produits ménagers et le traitement de l'azote ammoniacal véhiculé par les

urines.

Les eaux étant mieux dépolluées, le volume des résidus issus de l'épuration augmente. De nouveaux procédés de traitement des boues sont testés à l'échelle pré-industrielle par la Direction de la Recherche et du Développement (DRD) afin de valoriser au mieux ces produits (agriculture, énergie, bâtiment, etc.) [B].

4) La DRD :

C'est un laboratoire d'analyse classique et de micropolluants appartenant au SIAAP divisé en 8 postes : Poste prétraitement des liquides et des solides ; Hydrocarbures aromatiques polycycliques / Polychlorobiphényles (HAP/PCB) ; Demande chimique en oxygène / Demande biochimique en oxygène (DCO/DBO) ; Azote total de Kjeldahl / Phosphore total / conductivité (NTK/PT/conductivité) ; Matière en suspension / Matière sèche / Matière volatile (MES/MS/MV) ; Minéralisation / Torche à Plasma (ICP) ; Teneur en mercure par fluorescence X et Arsenic Sélénium par absorption Atomique four (Hg/Four As/Se) ; hydrocarbures totaux / pH / titre alcalimétrique complet (HCT/pH /TAC).

III) Habilitations :

Pour pouvoir exercer au sein du laboratoire de la DRD, j'ai dû passer des habilitations comme l'habilitation système qualité qui a pour objectifs :

- La présentation des principaux acteurs de la qualité au sein du laboratoire qui sont le responsable de laboratoire et son adjoint, la cellule qualité composée du responsable qualité et son adjoint et enfin les six correspondants qualité internes du laboratoire.
- La prise de connaissance du manuel qualité qui est un document énonçant la politique qualité et décrivant le système qualité du laboratoire.
- La présentation de la liste des documents Qualité internes comme les modes opératoires, les fiches d'utilisation des différents appareils dans le but de voir comment est organisée l'architecture documentaire.
- La présentation de la localisation géographique des documents qualité internes au sein du laboratoire.

Pour obtenir cette habilitation, j'ai passé un entretien au cours duquel j'ai été questionné sur les différents objectifs du système qualité, avec une personne habilitée, et qui a pu juger de ma compétence. Une fois l'entretien terminé, et après avoir été jugé apte, j'ai obtenu l'habilitation système qualité.

Puis j'ai été habilité sur le dosage des HCT dans les échantillons solides et liquides selon la norme déchets [3] (NF EN 14039 janvier 2005). Le principe de cette habilitation fut la suivante : durant les premiers jours qui ont suivi mon arrivé au laboratoire, mon formateur m'a expliqué les différentes étapes du protocole puis j'ai dosé 4 échantillons en doublon avec celui-ci. Pour être habilité, 100% des résultats de concentration en HCT entre mon formateur et moi-même ne devaient pas excéder l'écart toléré qui était de 30%.

Les résultats obtenus sont répertoriés dans le tableau 2.

Nom et nature de l'échantillon	Résultats formateur (mg/Kg MS)	Résultats personne à habilitier (mg/Kg MS)	Différence (%)	Ecart toléré (%)	Accepté (O/N)
SEG SABLE 247640	119	136	14	30	O
SEG SABLE 250797	209	187	10,5	30	O
SHYDRO 250998	925	999	8	30	O
SHYDRO 247163	323	365	13	30	O

Tableau 2 : Résultats de l'habilitation selon la norme déchets

Interprétations :

Pour le premier échantillon (SEG SABLE 247640), j'ai obtenu une concentration en HCT de 136 mg/Kg MS et mon formateur a obtenu 119 mg/Kg MS soit une différence de 14% inférieur à l'écart toléré.

Pour le deuxième échantillon (SEG SABLE 250797), j'ai obtenu une concentration en HCT de 187 mg/Kg MS et mon formateur a obtenu 209 mg/Kg MS soit une différence de 10.5% inférieur à l'écart toléré.

Pour le troisième échantillon (SHYDRO 250998), j'ai obtenu une concentration en HCT de 999 mg/Kg MS et mon formateur a obtenu 925 mg/Kg MS soit une différence de 8% inférieur à l'écart toléré.

Pour le quatrième échantillon (SHYDRO 247163), j'ai obtenu une concentration en HCT de 365 mg/Kg MS et mon formateur a obtenu 323 mg/Kg MS soit une différence de 13% inférieur à l'écart toléré.

100% des résultats étant inférieurs à l'écart toléré, et après un entretien portant sur le protocole du dosage des HCT dans les échantillons solides et liquides selon la norme déchets, j'ai donc pu être habilité.

Durant toute la durée de mon stage, cette habilitation m'a permis d'analyser au quotidien les différents échantillons de déchets solides et liquides provenant des stations d'épurations et émissaires de la région parisienne dont la DRD est chargée d'analyser.

IV) Principe du dosage des HCT sur les déchets solides et liquides

1) Extraction des hydrocarbures

a) Extraction (cas des solides)

Homogénéiser l'échantillon. En particulier si beaucoup d'eau surnage au-dessus du sable, bien remuer pour obtenir un mélange boueux homogène. Puis, peser dans un erlenmeyer environ 20 g, à 0,1 g près, de l'échantillon. Ajouter 40 (+/-1) ml d'acétone. Agiter légèrement à la main et ajouter 20 (+/-0.1) ml de la solution RTW (servant de solvant d'extraction).

Composition de la solution étalon RTW :

Peser 60 (+/-1) mg de n-tétracontane et les verser dans un erlenmeyer. Dissoudre complètement dans un volume approprié de n-heptane en chauffant pour accélérer le processus de dissolution. Transvaser dans une fiole jaugée de 2 L. Rincer le bécher avec de l'heptane. Ajouter 60 µL de n-décane, bien mélanger, compléter avec du n-heptane jusqu'au trait de jauge et homogénéiser.

Agiter l'échantillon de façon mécanique pendant 1h. Transvaser le liquide dans un tube à centrifuger. Centrifuger pendant 10 minutes à 2500 tr/min. Transférer le liquide dans une ampoule à décanter. Jeter le solide. Laver la phase organique avec 2 fois 100 ml d'eau. Recueillir la phase organique dans un erlenmeyer en verre. Ajouter du sulfate de sodium jusqu'à ce qu'il ne prenne plus en masse.

b) Marche à suivre en cas d'apparition d'une 3ème phase après la centrifugation

Si la présence d'une troisième phase à l'aspect visqueux est observée lors du transvasement dans l'ampoule à décanter :

Laver avec deux fois 100 ml d'eau. Evacuer la phase aqueuse. Transvaser les 2 autres phases dans un tube à centrifuger. Centrifuger pendant 10 minutes à 2500 tr/min. Récupérer le surnageant à l'aide d'une pipette pasteur en prenant soin de ne pas mélanger les phases.

c) Extraction (cas des liquides)

Homogénéiser l'échantillon. Peser la quantité maximale d'échantillon et transvaser dans une ampoule de 1L. Ajouter 50 ml de la solution RTW. Agiter l'échantillon de façon mécanique pendant 1h. Recueillir la phase organique dans un erlenmeyer en verre. Ajouter du sulfate de sodium jusqu'à ce qu'il ne prenne plus en masse.

d) Marche à suivre en cas de formation d'émulsion

Répartir l'ensemble phase organique-émulsion dans un tube à centrifuger. Centrifuger pendant 10 minutes à 2500 tr/min. Transférer le surnageant lors de la purification à l'aide d'une pipette pasteur.

2) Purification (Etape commune aux échantillons solides et liquides)

Transférer 10 ml de l'extrait dans la cartouche de purification constituée de Na₂SO₄ et de Florisil. Recueillir l'éluat complet. Transférer un aliquote de l'extrait dans un vial.

3) Analyse

L'analyse des échantillons est réalisée par chromatographie en phase gazeuse couplé à un détecteur à ionisation de flamme (CPG/FID).

4) Expression des résultats

a) Cas des solides

La teneur en hydrocarbures de l'échantillon est donnée par :

$$w = \frac{(A_s - b) * V_h * f * 100}{a * M * w_s}$$

Avec :

w : teneur en hydrocarbures de l'échantillon, en mg/kg de matière sèche.

a : pente de la fonction d'étalonnage, en l/mg

b : ordonnée à l'origine, en unité de l'instrument utilisé

As : surface des pics intégrés obtenus pour l'extrait de l'échantillon, en unité de l'instrument utilisé

f : facteur de dilution de l'extrait d'échantillon

Vh : volume de RTW utilisé pour l'extraction, en ml

M : masse de l'échantillon prélevée pour l'analyse, en g

Ws : Matière sèche de l'échantillon analysé, en fraction massique en pourcentage.

b) Cas des liquides

La teneur en hydrocarbures de l'échantillon est donnée par :

$$w = \frac{(A_s - b) * V_h * f}{a * M_{ech}}$$

Avec :

a : pente de la fonction d'étalonnage, en l/mg

b : ordonnée à l'origine, en unité de l'instrument utilisé

As : surface des pics intégrés obtenus pour l'extrait de l'échantillon, en unité de l'instrument utilisé

f : facteur de dilution de l'extrait d'échantillon

Vh : volume de RTW utilisé pour l'extraction, en ml

Mech : Masse de l'échantillon prélevée pour l'analyse, en g

Dans les tableaux 3 et 4 sont répertoriés tous les résultats que j'ai obtenus durant le stage pour les échantillons solides et liquides selon la norme déchets :

Nom Echantillon	Numéro échantillon	Mass Prélevée (g)	Volume RTW (ml)	Matière Sèche (%)	Limite Quantification (mg/Kg.MS)	Concentration Echantillon (mg/Kg.MS)
Sable HCT		20,1	20	100	100	523
Sable HCT		20,6	20	100	97	565
Sable HCT		20	20	100	100	527
Sable HCT		19,96	20	100	100	611
Sable HCT		20,9	20	100	96	656
Sable HCT		20,08	20	100	100	637
SHYDRO	S-00262725	20,18	20	64,2	154	321
SHYDRO	S-00267309	19,93	20	78,9	127	2283
SHYDRO	S-00271567	20,2	20	69,3	143	1881
boue certifiée		9,9	20	94,3	214	2110
Boue certifiée		4,98	20	94,3	426	2248
Boue certifiée		4,96	20	94,3	428	2115
SEG sable	S-00262724	19,83	20	96,9	104	134
SEG sable	B-00270007	20,3	20	92,9	106	65
SEG sable	S-00273466	19,99	20	96,8	103	49
BIPEA	B-00270995	20,06	20	91,4	109	10766
BIPEA'	B-00270996	20,11	20	91,5	109	10611
seg boue déshydratée	B-00258641	10,08	20	22,6	878	16110
seg boue déshydratée	B-00262723	20,07	20	29,1	342	10089
seg boue déshydratée	S-00264877	19,92	20	27,4	366	5160
seg boue déshydratée	B-00266686	20,1	20	27,1	367	9724
seg boue déshydratée	B-00268569	9,97	20	25,9	775	7590
seg boue déshydratée	B-00270006	10,1	20	25,7	771	14854
seg boue déshydratée	B-00271912	9,93	20	25,2	799	7889
seg boue déshydratée	B-00273465	9,97	20	25,2	796	3703

Tableau 3 : Résultats des échantillons solides selon la norme déchets

Nom échantillon	Numéro échantillon	Volume Prélevé (g)	Volume RTW (ml)	Limite Quantification (mg/Kg)	Concentration Echantillon (mg/Kg)
-----------------	--------------------	--------------------	-----------------	-------------------------------	-----------------------------------

SIARH	E-00258145	953,48	50	5	4
SIARH	E-00260102	1011,23	50	5	1
SIARH	E-00263215	1010,12	50	5	0
SIARH	E-00267593	992,43	50	5	2
SIARH	E-00271563	1005,48	50	5	2
VL2	E-00271012	829,33	50	6	2
VL2	E-00273880	1006,84	50	5	1
CHARENTON	E-00258680	909,88	50	5	1
CHARENTON	E-00262224	1022,7	50	5	5
CHARENTON	E-00265714	998,4	50	5	0
CHARENTON	E-00270156	1000,7	50	5	2
CHARENTON	E-00273878	1008,89	50	5	1
DECINCI	E-00258232	1000,09	50	5	2
DECINCI	E-00261782	978,8	50	5	0
DECINCI	E-00265483	923	50	5	0
BRUTE NOISY	E-00258677	901,91	50	6	2
BRUTE NOISY	E-00259499	1059,6	50	5	4,6
BRUTE NOISY	E-00262221	1161,5	50	4	1
BRUTE NOISY	E-00265711	1000	50	5	0
BRUTE NOISY	E-00270153	1003,5	50	5	1
BRUTE NOISY	E-00273875	1005,59	50	5	1
SESAME	E-00258678	910,22	50	5	1
SESAME	E-00262222	992,6	50	5	0
SESAME	E-00265712	1004,5	50	5	0
SESAME	E-00270154	998,8	50	5	1
SESAME	E-00273876	962,79	50	5	1
CROSNE	E-00258679	913,57	50	5	2
CROSNE	E-00262223	1017,8	50	5	5
CROSNE	E-00265713	1001,9	50	5	0
CROSNE	E-00270155	1004,6	50	5	1
CROSNE	E-00273877	998,05	50	5	0
Emissaire général	E-00260103	1014,05	50	5	1
Emissaire général	E-00263216	1005,82	50	5	0
Emissaire général	E-00263498	996,41	50	5	0
Emissaire général	E-00267594	1008,14	50	5	2
Emissaire général	E-00271564	1014,71	50	5	2
ELCNOIEN	E-00261931	1032,4	50	5	0
ELCNOIEN	E-00266784	1008	50	5	0
ELCNOIEN	E-00270147	1008,1	50	5	0
ELCNOIEN	E-00273236	1019,17	50	5	0
ELCNOISO	E-00261932	918,4	50	5	0
ELCNOISO	E-00266785	1008,2	50	5	0
ELCNOISO	E-00270148	996,2	50	5	1
ELCNOISO	E-00273237	988,13	50	5	1

Tableau 4 : Résultats des échantillons liquides selon la norme déchets [3]

V) Mise au point d'un protocole pour le dosage des HCT selon la norme eau [2]:

J'ai travaillé ensuite sur la mise au point de l'analyse des HCT dans l'eau d'après la norme NF EN ISO 9377-2 [2]. La mise au point de ce nouveau protocole a pour objectif de diminuer la limite de quantification de l'indice hydrocarbure dans les eaux de surface, les eaux des stations d'épuration et les eaux résiduaires. En effet, avec le protocole concernant la norme déchets [3], la limite de quantification est de 5 mg/l. Or, à chaque analyse d'échantillon liquide, je trouvais une concentration en HCT inférieure ou égale à la LQ (voir tableau 4). Avec la mise en place de ce nouveau protocole, nous cherchons à avoir une limite de quantification de 0.1 mg/l.

Le principe de cette méthode repose sur l'extraction de l'échantillon d'eau à l'aide d'un agent d'extraction, puis élimination des substances polaires par purification avec du florisol. Enfin, analyse d'une aliquote purifiée par CPG/FID.

Dans le but de valider le nouveau protocole, je l'ai d'abord testé sur une matrice qui ne contenait pas d'analyte (blanc matrice) pour voir si les différentes étapes du protocole n'apportaient pas de pollution. Cependant, durant plusieurs semaines, je me suis heurté à plusieurs difficultés :

Tout d'abord, avant mon arrivée, plusieurs tests avaient été effectués sur le choix du solvant d'extraction. Après plusieurs essais, il fut avéré que l'hexane était le choix le plus judicieux d'un point de vue qualitatif et économique.

Mes premiers « blancs matrices » ont donné un indice d'hydrocarbure d'environ 0.45 mg/l. Il y avait donc un problème de pollution. Pour ces « blancs matrices », le solvant d'extraction provenait de pissettes en plastique et de l'eau déminéralisée avait été utilisée comme échantillon. Puis j'ai effectué des « blancs matrices » en utilisant du solvant provenant directement des bouteilles originelles, sans passer par les pissettes en plastiques et j'ai obtenu un indice hydrocarbure d'environ 0.13 mg/l. J'obtenais une concentration supérieure à la LQ mais j'ai pu mettre en évidence la pollution provenant des pissettes en plastiques et les bannir du protocole.

Puis, j'ai effectué différents tests sur plusieurs composants du protocole :

J'ai tout d'abord fait des tests sur la verrerie : ampoule d'agitation, erlenmeyer, tube d'évaporation, seringue.

Pour la seringue, j'ai prélevé 1 ml de solvant que j'ai ensuite injecté dans un vial pour l'analyser au CPG/FID. J'ai obtenu une concentration en HCT de 0 mg/l. La pollution ne provenait donc pas de la seringue.

Pour le tube d'évaporation, j'ai transvasé, de la bouteille au tube, 50 ml de solvant et j'ai évaporé à 1 ml sous flux d'azote. Puis j'ai prélevé le volume de solvant évaporé grâce à la seringue et je l'ai injecté dans un vial pour l'analyser. J'ai obtenu une concentration en HCT de 0 mg/l. La pollution ne provenait donc pas du tube d'évaporation.

Pour l'ampoule d'agitation et l'erlenmeyer, j'ai transvasé, de la bouteille aux verreries respectives, 50 ml de solvant d'extraction puis j'ai agité de façon mécanique durant 30 min. J'ai ensuite récupéré le solvant dans un tube d'évaporation. J'ai évaporé à 1 ml sous flux d'azote. Puis j'ai prélevé le volume de solvant évaporé grâce à la seringue et je l'ai injecté dans un vial pour l'analyser. J'ai obtenu une concentration en HCT de 0 mg/l. La pollution ne provenait donc pas de l'ampoule d'agitation et de l'erlenmeyer.

Enfin, j'ai testé le solvant d'extraction, c'est-à-dire la solution de RTW fille, qui correspond au solvant d'extraction, l'hexane, auquel nous avons ajouté une quantité de décane et de tétracontane qui nous servent de bornes lors de l'intégration au niveau des chromatogrammes. Pour cela, j'ai versé 50 ml de solution de RTW fille dans un tube d'évaporation. Après évaporation à 1 ml et injection au CPG/FID, j'ai trouvé une concentration en HCT de 0 mg/l. La pollution ne provenait donc pas de mon solvant d'extraction.

Ces doutes écartés, je me suis ensuite tourné vers les cartouches de purification. J'ai effectué les tests suivants : j'ai versé 50 ml d'hexane dans les cartouches de purification commerciales

contenant 2g de Na₂SO₄ et 2g de florisil. J'ai récupéré le solvant dans un tube d'évaporation. Après évaporation à 1 ml et injection au CPG/FID, j'ai obtenu une concentration en HCT de 0.07 mg/l.

A partir de là, j'ai fabriqué des cartouches de purification moi-même avec un tube d'alhin et en pesant 2g de Na₂SO₄ et 2g de florisil. Puis j'ai opéré de la même façon que pour les cartouches commerciales et j'ai obtenu des résultats similaires avec des concentrations en HCT de 0.07 mg/l. Cependant, j'ai remarqué lors de la comparaison des chromatogrammes entre celui d'un mélange d'alcane pairs servant au calibrage du CPG/FID et du florisil, la similitude des pics. Au niveau du chromatogramme du florisil, les pics s'arrêtent au niveau du C₂₀ (Eicosane, vingt carbones), qui a une température d'ébullition de 344°C.

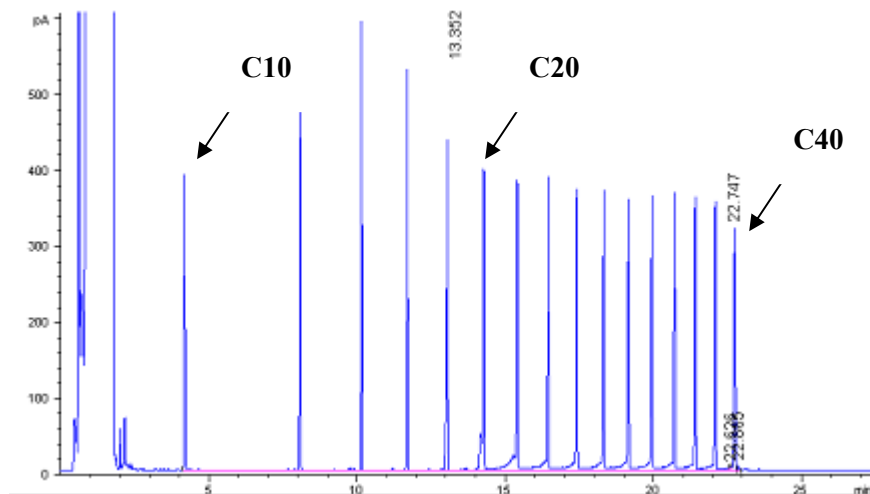


Figure 1 : Chromatogramme d'un mélange d'alcane pairs

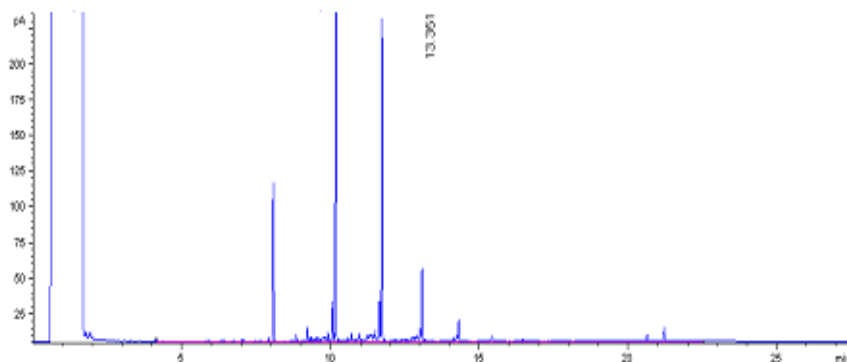


Figure 2 : Chromatogramme du florisil

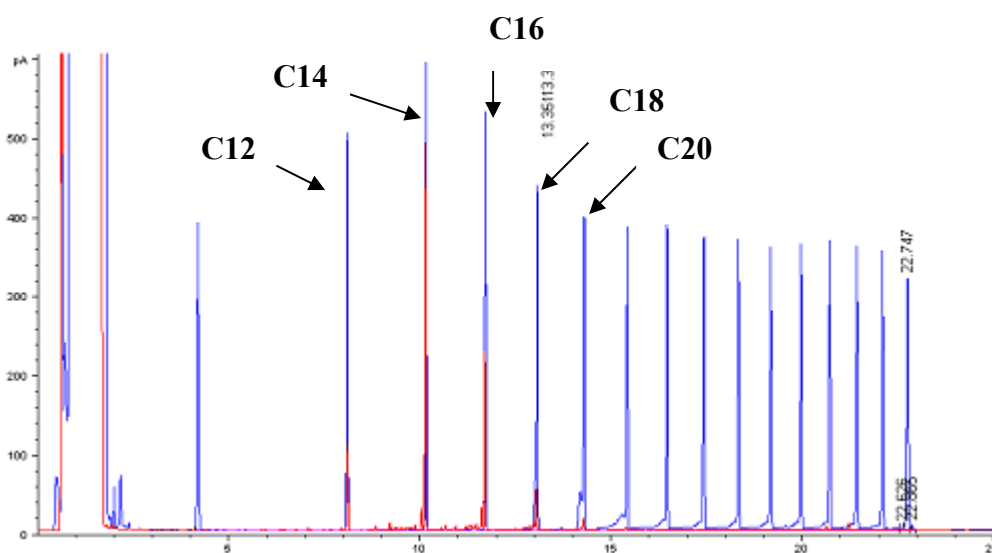


Figure 3 : Superposition des chromatogrammes du florisil (rouge) et du mélange d'alcane pairs (bleu)

En chauffant le florisil à une température supérieure à 344°C, nous devrions donc éliminer toutes sources de pollution au niveau du florisil. J'ai donc placé le florisil dans le four à une température de 500°C durant 1 heure. Puis j'ai fabriqué une cartouche de purification en plaçant tout d'abord 2g de florisil passé au four puis 2g de Na₂SO₄ et les nouveaux tests ont donné un indice en hydrocarbure de 0 mg/l.

Cependant, cette méthode de fabrication des cartouches de purification n'a pas été conservée car elle prenait beaucoup trop de temps dans la conception.

D'autres tests ont donc été réalisés sur les cartouches commerciales, en rinçant au préalable la cartouche avec 20 ml d'hexane. En opérant de cette manière, j'ai obtenu une pollution négligeable pour ces essais (inférieurs à 0.01 mg/l).

Les différentes étapes du protocole étant vérifiées, je pensais avoir résolu le problème de pollution. Cependant, en faisant des « blancs matrice » complets, j'obtenais en moyenne un indice hydrocarbure de 0.03 mg/l. Ces résultats étaient acceptables mais j'ai cherché à me rapprocher de l'indice hydrocarbure le plus faible. J'ai alors testé la micropipette de 10 ml (avec un cône en plastique) qui servait à transférer les 50 ml de la phase organique vers les cartouches de purification. Pour cela, j'ai placé 50 ml d'hexane dans un erlenmeyer et j'ai prélevé ce volume de solvant grâce à la micropipette que j'ai versé ensuite dans un tube d'évaporation. Après évaporation à 1 ml et injection au CPG/FID, je me suis rendu compte alors que les cônes relarguaient, en moyenne, 0.02 mg/l d'HCT.

En conclusion, j'ai donc banni le plastique au profit du verre en remplaçant les éprouvettes en plastique servant à peser les 1L d'eau par des éprouvettes en verre, le solvant d'extraction est transvasé directement à partir des bouteilles originelles sans passer par les pissettes en plastique. Pour le transfert de la phase organique vers les cartouches de purification, j'utilise des éprouvettes en verre de 50 ml.

En prenant toutes ces précautions, j'ai refais des « blancs matrice » et j'ai obtenu une concentration inférieurs à 0.01 mg/l, soit une pollution négligeable (moins de 10% de la limite de quantification).

Remarque : Une visite au CRECEP, qui pratique le même protocole, a confirmé nos résultats. En effet, ils ont également banni le plastique au profit du verre.

VI) Principe du dosage des HCT dans l'eau selon la norme eau [2]

Après avoir effectué ces différentes expériences, j'ai pu mettre au point un protocole. Je vais présenter, dans cette partie, le matériel et les différentes méthodes mises en œuvre pour l'échantillonnage des polluants, l'extraction des HCT, la purification des extraits et enfin l'analyse des échantillons.

1) Echantillonnage

Pour réaliser une analyse, nous avons besoin d'un litre d'échantillon dans une bouteille en verre pour éviter toute source de contamination par le plastique. L'échantillon est ensuite conservé à 4°C jusqu'à son analyse.

2) Extraction

Homogénéiser et acidifier l'échantillon à $\text{pH} = 2$. Verser 1L d'échantillon dans une éprouvette en verre d'1L et noter la valeur dans le cahier des pesées. Transvaser dans une ampoule à décanter. Ajouter 50 ml de solvant d'extraction (RTW fille).

Préparation du solvant d'extraction :

Composition de la solution étalon RTW mère :

Peser 40 (+/-1) mg de n-tétracontane dans un erlen. Dissoudre dans quelques millilitres de n-hexane. Transvaser dans une fiole jaugée de 2 L. Rincer le bécher avec de l'hexane. Ajouter 40 μL de n-décane. Compléter avec du n-hexane jusqu'au trait de jauge. Homogénéiser à l'aide d'un bain à ultra-sons pour permettre le passage en solution du n-tétracontane non soluble à température ambiante. L'échantillon placé dans le bain va être soumis à une onde périodique qui va favoriser le passage en solution des analytes (création de bulles, forte pression et température élevée).

Préparer la solution RTW fille avant chaque utilisation en diluant 10 fois la solution mère.

Les HCT sont des composés apolaires tout comme l'hexane qui va permettre l'extraction de ces micros polluants. Pour le choix du solvant, nous devons choisir un agent d'extraction hydrocarboné ou mélange d'hydrocarbures, dont les points d'ébullition sont compris entre 36°C et 69°C. L'hexane est un solvant hydrocarboné (6 carbones) ayant un point d'ébullition de 69°C et est donc approprié ici (plage d'ébullition non comprise entre C10 et C40).

Agiter l'échantillon de façon mécanique pendant 30 minutes pour faciliter le contact entre le solvant d'extraction et les HCT. Laisser décanter quelques minutes puis retirer l'eau qui est la phase du dessous à cause de sa masse volumique plus grande que le solvant d'extraction. Recueillir la phase organique dans un tube à centrifuger. Centrifuger pendant 10 minutes à 2500 tr/min. Retirer l'eau résiduelle à l'aide d'une pipette en verre au fond du tube à centrifuger. Verser la phase organique dans une éprouvette de 50 ml.

Remarque : Marche à suivre en cas de formation d'émulsion.

Si l'émulsion persiste après avoir centrifugé une première fois, centrifuger une nouvelle fois l'ensemble phase organique-émulsion pendant 10 minutes à 2500 tr/min et retirer l'eau résiduelle à l'aide d'une pipette en verre.

3) Purification

Après l'étape d'extraction, il est indispensable de procéder à l'étape de purification, avant analyse. Cette étape consiste à faire passer l'échantillon sur une cartouche de florisil. Le principe de cette méthode est basé sur la séparation des composés entre une phase stationnaire solide (le florisil) et une phase mobile (l'éluant). La séparation va donc s'effectuer en fonction de la plus ou moins grande affinité qu'ont les composés pour la phase stationnaire, en fonction de leur structure et en fonction de l'activité de l'adsorbant. Le florisil a pour particularité d'être polaire, donc il va retenir fortement une partie de l'échantillon (la partie polaire). Les HCT sont des composés apolaires et n'auront donc pas d'affinité avec le florisil et seront élués facilement. Le choix du solvant est très important pour maximiser la sélectivité de cette étape de purification. Le solvant d'éluant utilisé est l'hexane, peu polaire, à faible force éluante sur le florisil. Les molécules apolaires, comme les HCT, qui ne sont pas retenues sur le florisil, seront élués en premier, tandis que les composés plus polaires seront plus fortement retenus sur la phase stationnaire.

Tout d'abord, on rince la cartouche commerciale de purification constituée de Na_2SO_4 et de Florisil avec 20 ml d'hexane. Puis on transfère la totalité de la phase organique dans la cartouche. On rince ensuite avec 10 ml de n-hexane. Pour maximiser et accélérer le taux de récupération, on utilise un appareil sous vide (voir photo 1). On Recueille la phase organique dans un erlenmeyer.

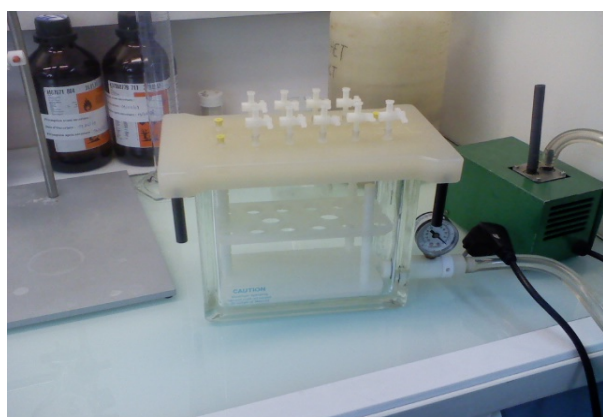


Photo 1 : Appareil sous vide servant à la purification

4) Concentration

On concentre l'extrait à un volume inférieur à 1 ml grâce au turbovap (Système d'évaporation sous flux d'azote, photo 2).



Photo 2 : Système d'évaporation sous flux d'azote

On recueille le volume restant dans une seringue est on complète avec du solvant d'extraction jusqu'à 1 ml. On transfère enfin l'extrait dans un vial.

5) Analyse par CPG/FID

L'analyse des extraits est réalisée par chromatographie en phase gazeuse couplée à un détecteur à ionisation de flamme (CPG/FID) (photo 3). La chromatographie en phase gazeuse (CPG) permet de séparer des molécules d'un mélange de nature et de volatilité très diverses. Elle s'applique principalement aux composés gazeux ou susceptibles d'être vaporisés, sans décomposition, par chauffage. Le mélange à analyser est vaporisé au niveau de l'injecteur à l'entrée d'une colonne imprégnée d'une phase stationnaire, puis il est transporté à travers celle-ci à l'aide d'un gaz vecteur (nous avons utilisé au laboratoire l'hélium comme gaz vecteur). A la sortie de la colonne, la détection des analytes est assurée par un détecteur à ionisation de flamme.



Photo 3 : CPG/FID

Ce système est équipé d'un injecteur « *splitless* », c'est-à-dire que l'échantillon est vaporisé et mélangé dans le gaz vecteur. Il reste quelques secondes dans le liner avant d'être transféré sur la colonne (env. 95% du produit). Les 5% restants sont évacués par l'ouverture de la vanne de fuite. Cette méthode est utilisée quand l'échantillon à analyser est très dilué et éventuellement très sale (contenant des résidus non-volatils).

Concernant le détecteur à ionisation de flamme, une tension de l'ordre de la centaine de volts est maintenue entre la buse de la flamme et une électrode entourant cette dernière. Lorsque les molécules traversent la flamme, elles sont ionisées ce qui provoque entre les électrodes un courant électrique qui est ensuite amplifié. Sur un enregistreur, on obtient par conséquent un signal proportionnel au débit - masse du soluté dans le détecteur. L'inconvénient de ce système de détection est que le soluté est détruit et donc non réutilisable pour une ré-analyse

car son principe est de brûler, dans une flamme d'hydrogène, l'effluent apporté par de l'hélium (gaz vecteur).

Réglages du CPG (tableau 5) :

Analyse	
Température	350°C
Pression	18 kPa
Flux total	55,8 ml/min
Débit de la purge	45,6 ml/min
Durée d'application de la purge	1 min
Débit économiseur de gaz	20 mL/min
Délai d'application économiseur de gaz	5 min
Four	
Température initiale	35°C durant 1,5 min
Rampe 1	5°C par min de 35°C à 60°C
Rampe 2	15°C par min de 60°C à 300°C
Température finale	300°C durant 5 min
Colonne	
Pression	18,1 kPa
Débit	7,4 mL/min
Vitesse moyenne	53 cm/s
Mode	Constant flow
Détecteur	
Température	375°C
Débit de H2	40 ml/min
Débit d'air	450 ml/min
Débit du "make-up" N2	/
Débit maintenu constant à	30 ml/min
Flamme	On
Electromètre	On
Lit Offset	2

Tableau 5 : Réglages du CPG/FID
VII) Evaluation de la méthode

J'ai travaillé par la suite sur la validation de la méthode selon la norme XPT 90210 [4]. Ce document propose de guider un laboratoire d'analyse de l'eau pour l'évaluation d'une méthode alternative (protocole que j'ai mis en place) par rapport à une méthode de référence (protocole décrit dans la norme). Cette évaluation permet à tout analyste d'utiliser la méthode en connaissant ses performances. Elle comprend deux étapes : d'une part, la caractérisation de la méthode alternative et d'autre part la comparaison des deux méthodes.

1) Caractérisation de la méthode alternative :

Tout d'abord, j'ai effectué un test de linéarité : capacité d'une méthode d'analyse, à l'intérieur d'un intervalle, à fournir une valeur d'information ou des résultats proportionnels à la quantité en analyte à doser dans l'échantillon.

Les limites de linéarité sont les limites expérimentales de grandeurs entre lesquelles un modèle d'étalonnage linéaire peut être appliqué avec un niveau de confiance connu (1%).

- Choix du nombre de solutions étalons et de répétitions :

Pour mettre en évidence une non-linéarité au risque de 1%, il faut préparer au minimum $p=5$ niveaux d'étalons et effectuer au moins $n=5$ répétitions pour chaque niveau. Nous travaillerons sur $p=6$ niveaux avec pour chaque niveau $n=5$ répétitions. Pour respecter l'indépendance des mesures, chaque répétition doit être faite sur une solution étalon préparée indépendamment en partant toujours de la solution mère. Les niveaux des solutions étalons doivent être régulièrement répartis dans tout le domaine d'étalonnage choisi.

- Préparation des solutions étalons :

Préparation de la solution fille 1 : Hydrocarbures : Solution à 0 g/l

Verser dans une fiole jaugée de 10 ml la solution RTW fille et ajuster au trait de jauge. Homogénéiser.

Préparation de la solution fille 2 : Hydrocarbures : Solution à 0,1 g/l

Prélever 100 µl de solution mère à l'aide d'une micropipette. Verser dans une fiole jaugée de 10 ml contenant un fond de solution RTW fille. Compléter avec la solution RTW fille et ajuster au trait de jauge. Homogénéiser.

Préparation de la solution fille 3 : Hydrocarbures : Solution à 0,2 g/l

Prélever 200 µl de solution mère à l'aide d'une micropipette. Verser dans une fiole jaugée de 10 ml contenant un fond de solution RTW fille. Compléter avec la solution RTW fille et ajuster au trait de jauge. Homogénéiser.

Préparation de la solution fille 4 : Hydrocarbures : Solution à 0,4 g/l

Prélever 400 µl de solution mère à l'aide d'une micropipette. Verser dans une fiole jaugée de 10 ml contenant un fond de solution RTW fille. Compléter avec la solution RTW fille et ajuster au trait de jauge. Homogénéiser.

Préparation de la solution fille 5: Hydrocarbures : Solution à 0,6 g/l

Prélever 600 µl de solution mère à l'aide d'une micropipette. Verser dans une fiole jaugée de 10 ml contenant un fond de solution RTW fille. Compléter avec la solution RTW fille et ajuster au trait de jauge. Homogénéiser.

Préparation de la solution fille 6: Hydrocarbures : Solution à 1 g/l

Prélever 1 ml de solution mère à l'aide d'une micropipette. Verser dans une fiole jaugée de 10 ml contenant un fond de solution RTW fille. Compléter avec la solution RTW fille et ajuster au trait de jauge. Homogénéiser.

Pour chaque solution fille, une aliquote est prélevée et introduite dans un vial avant d'être analysée par CPG.

Puis j'ai déterminé la limite de quantification et de détection :

Les mesures effectuées pour la linéarité permettent de calculer également les limites de détection et de quantification. Pour vérifier la LQ analytique, il faut préparer 10 solutions de

concentration en hydrocarbures égale à la LQ par dilution de la solution mère à 10 g/l avec la solution RTW fille. Dans le cas d'une LQ non conforme, une valeur plus élevée doit être testée. La limite de détection est obtenue en divisant la limite de quantification par 3.

a) Résultats : Domaine de linéarité :

Données expérimentales : (voir Tableau 6)

Niveau HCT g/l	Valeurs d'information				
0	383	248	397	338	286
0,1	2916	2735	2846	2863	2942
0,2	4896	5208	5646	5138	4679
0,4	9825	10104	9460	10233	9599
0,6	13971	15283	14873	13572	14692
1	23748	22806	23141	22927	23685

Tableau 6 : Données expérimentales

Etude de la linéarité de la méthode d'analyse :

Test de linéarité : (voir Tableau 7)

Source des variations	Somme des carrés	Degrés de liberté	Variance estimée	F	Valeur critique à 1%
Régression	1806737003	1	1806737003	11798	7,82
Erreur de modèle	683985.0932	4	170996.273	1.12	4,22
Erreur expérimentale	3675220.313	24	153134.18		
Totale	1811096209	29			

Tableau 7 : Test de linéarité

Remarque : Explication des valeurs obtenues pour F (11798 et 1.12) au paragraphe VII).2).c).

Etalonnage (voir Tableau 8 et Figure 4)

Désignation	Valeur observée	Valeur critique à $\alpha = 1\%$	Conclusion
Etalonnage			
Nombre de niveaux	6		
Nombre total de mesures	30		
Sensibilité (pente)	22.912		
Blanc (ordonnée à	531.79		

l'origine)			
Linéarité			
F du modèle de régression	11798	7,82	Modèle acceptable
F du modèle d'étalonnage	1.12	4,22	Domaine d'étalonnage validé

Tableau 8 : Résultats obtenus pour l'étalonnage

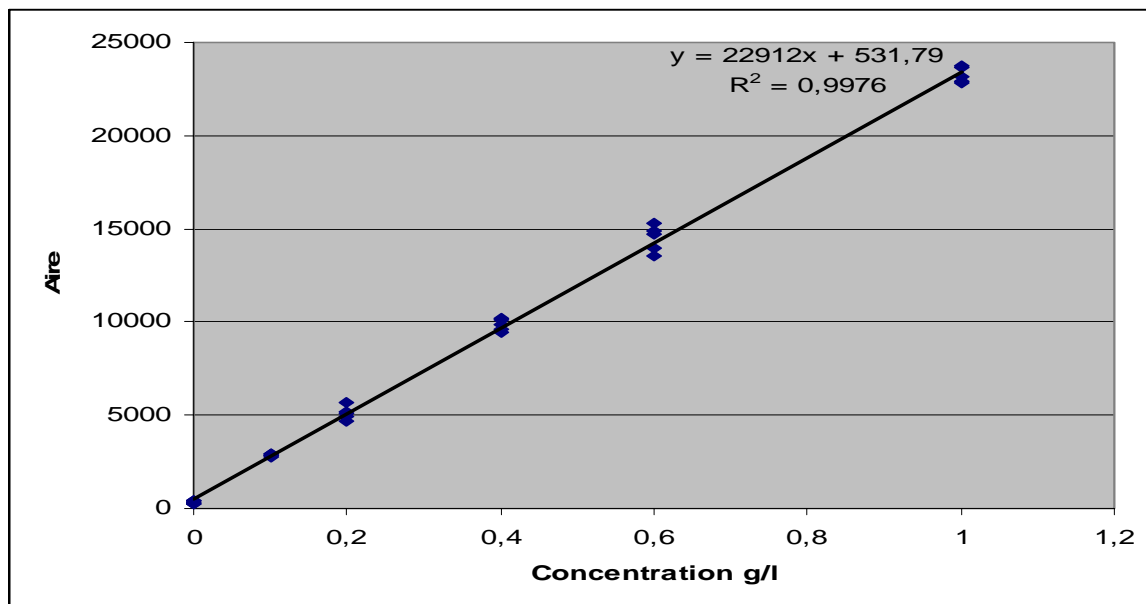


Figure 4 : Fonction d'étalonnage de la méthode

b) Résultats : Vérification de la limite de quantification choisie

LQ analytique

LQ choisie = 0,1 g/l.

Le Tableau 9 donne les résultats exprimés en g/l de 10 mesures.

Essai	HCT (en g/l)
1	0,11
2	0,11
3	0,1
4	0,12
5	0,12

6	0,13
7	0,11
8	0,11
9	0,13
10	0,13

Tableau 9 : Valeurs obtenues pour la LQ choisie

Le Tableau 10 donne les informations pour vérifier que la limite de quantification est acceptable.

	Valeur obtenue	Valeur critique à 1%	Conclusion
Critère de justesse	6.6	10	Justesse acceptée
Critère de fidélité	9.8	20	Fidélité acceptée
LQ choisie	0,1		LQ acceptable

Tableau 10 : Résultats obtenus pour la LQ choisie

Il faut noter que cette LQ est de 0.1g/l. Etant donné que l'on part d'un échantillon d'1l et qu'à la fin de l'analyse on arrive à un échantillon évaporé à 1 ml, il faut donc prendre en compte le facteur d'évaporation qui est un rapport de 1000 :

D'après le calcul suivant : $LQ = 0.1 / 1000$

Soit 0.1 mg/l

2) comparaison des deux méthodes

Pour cela, j'ai effectué des tests de répétabilité et de reproductibilité interne.

Répétabilité

- Choix du nombre d'échantillons et de répétitions :

Pour mettre en évidence une répétabilité, il faut préparer au minimum $p=10$ échantillons et effectuer au moins $n=2$ répétitions pour chaque échantillon. Nous travaillerons sur $p=10$ échantillons avec pour chaque échantillon $n=2$ répétitions.

Reproductibilité interne

- Choix du nombre d'échantillons et de répétitions :

Pour calculer la reproductibilité interne, il faut effectuer au minimum $n=2$ répétitions par jour sur un échantillon donné pendant au moins $p=10$ jours. Nous travaillerons sur $p=10$ jours et $n=2$ répétitions par jour à partir du même extrait en gardant le même opérateur.

Résultats :

- Répétabilité sur matrice réelle : 4 échantillons différents « REJET P4 » et 6 échantillons différents « SORTIE USINE » ont été utilisés pour la répétabilité. 1 échantillon REJET P4 et

1 échantillon Sortie Usine ont été analysés. Leur concentration en HCT était inférieure à la LQ. Les 10 échantillons ont été ensuite dopés en milieu de gamme (0.5 mg/l) à partir de la solution mère d'hydrocarbures à 10 g/l avec un volume de 50 microlitres. Les échantillons ont été traités suivant le mode opératoire exposé au paragraphe VI.

Données expérimentales (résultats au niveau des chromatogrammes) : (voir Tableau 11)

Échantillon	Répétitions (en mg/l)	
	REJET P4 E-00273323	581
REJET P4 E-00276110	540	536
REJET P4 E-00273627	548	505
REJET P4 E-00273644	568	582
SORTIE USINE E-00273676	578	612
SORTIE USINE E-00274177	595	542
SORTIE USINE E-00273968	538	599
SORTIE USINE E-00273671	575	582
SORTIE USINE E-00273673	578	524
SORTIE USINE E-00273362	515	530

Tableau 11 : Valeurs obtenues pour la répétabilité

Résultats statistiques (voir Tableaux 12 et 13):

	Moyenne	Ecart type SI(x)	Variance S2I(x)	Nombre de mesures n _i
REJET P4 E-00273323	586	7.07	50	2
REJET P4 E-00276110	538	2.83	8	2
REJET P4 E-00273627	526.5	30.41	924.5	2
REJET P4 E-00273644	575	9.90	98	2
SORTIE USINE E-00273676	595	24.04	578	2
SORTIE USINE E-00274177	568.5	37.48	1404.5	2
SORTIE USINE E-00273968	568.5	43.13	1860.5	2
SORTIE USINE E-00273671	578.5	4.95	24.5	2
SORTIE USINE E-00273673	551	38.18	1458	2
SORTIE USINE E-00273362	522.5	10.6	112.5	2

Tableau 12 : Moyenne, écart type, variance et nombre de mesures obtenus pour chaque échantillon

Ecart-type de Répétabilité	25.53
Nombre d'échantillons	10
Nombre de répétition le plus fréquente	2
Nombre total de mesures	20

Tableau 13 : Ecart type de répétabilité

Vérification de la stabilité de la répétabilité

Le test de Cochran dans le Tableau 14 montre la stabilité de la répétabilité pour la méthode.

	Valeur obtenue	Valeur critique avec $\alpha = 1\%$	Conclusion
Variance maximum	1860.5		
Test de Cochran	0,285	0,718	Acceptable

Tableau 14 : Test de Cochran

La répétabilité de la méthode est jugée constante dans le domaine d'application.

- Reproductibilité sur matrice réelle :

Données expérimentales (résultats au niveau des chromatogrammes) :

Le Tableau 15 donne les résultats, de 10 mesures avec 2 répétitions effectuées sur l'échantillon d'eau SORTIE USINE E-00273362 du 4 juin 2008 provenant de l'usine des Grésillons. Cet échantillon a été analysé et sa concentration en HCT était inférieure à la LQ (< 0.1 mg/l). L'échantillon a ensuite été dopé en milieu de gamme (0.5 mg/l) à partir de la solution mère d'hydrocarbures à 10 g/l avec un volume de 50 microlitres. Durant 10 jours, un extrait de l'échantillon a été analysé avec 2 répétitions par jour.

Opérateur	Répétitions HCT (mg/l)	
	Mesure 1	Mesure 2
JP	482	461
JP	478	505
JP	472	478
JP	494	481
JP	484	491
JP	490	481
JP	515	530
JP	548	554
JP	496	490
JP	492	493

Tableau 15 : Valeurs obtenues pour la reproductibilité

Résultats statistiques (voir Tableaux 16 et 17)

Essai	Effectif	Moyenne	Ecart-type	Variance
1	2	471,5	14,8	220,5
2	2	491,5	19,1	364,5
3	2	475	4,2	18
4	2	487,5	9,2	84,5
5	2	487,5	5	24,5
6	2	485,5	6,4	40,5
7	2	522,5	10,6	112,5
8	2	551	4,2	18
9	2	493	4,2	18
10	2	492,5	0,7	0,5

Tableau 16 : Moyenne, écart type, variance et nombre de mesures obtenus pour chaque échantillon

Ecart-type de reproductibilité	24.65
Moyenne générale	495.75
Nombre de répétition le plus fréquente	2
Nombre total de mesures	20

Tableau 17 : Ecart type de reproductibilité

L'écart-type de reproductibilité est de 24.65 mg/l pour une moyenne de 495.75 mg/l ce qui correspond à un coefficient de variation de 5% et une erreur aléatoire de 10%.

Résumé des conclusions (Tableau 18) :

<i>Caractéristiques</i> <i>HCT</i>	<i>Méthode</i>	<i>Conclusion</i>
Modèle d'étalonnage	Linéaire	Acceptable
Domaine d'étalonnage CPG/FID	0 à 1 g/l	Acceptable
Domaine d'étalonnage	0 à 1 mg/l	Acceptable
Limite de quantification Analytique CPG/FID	0,1 g/l	Acceptable
Limite de quantification Analytique	0,1 mg/l	Acceptable
Ecart-type de la répétabilité	25.53 mg/l	Acceptable
Ecart-type de la reproductibilité	24.65 mg/l	Acceptable
Reproductibilité interne		Acceptable

Tableau 18 : Bilan de l'évaluation de la méthode

VIII) Estimation des incertitudes

J'ai travaillé enfin sur l'estimation des incertitudes selon la norme XPT 90220 [5] à partir de l'approche découlant de la norme NF ENV 13005 (GUM). L'approche GUM est une démarche intra laboratoire de décomposition mathématique des principales sources d'incertitude.

Analyse du processus de mesure :

Il s'agit ici d'identifier et recenser les différentes composantes de l'incertitude associée au résultat d'analyse à partir d'un diagramme « causes-effets » traduit par la méthode des 5M.

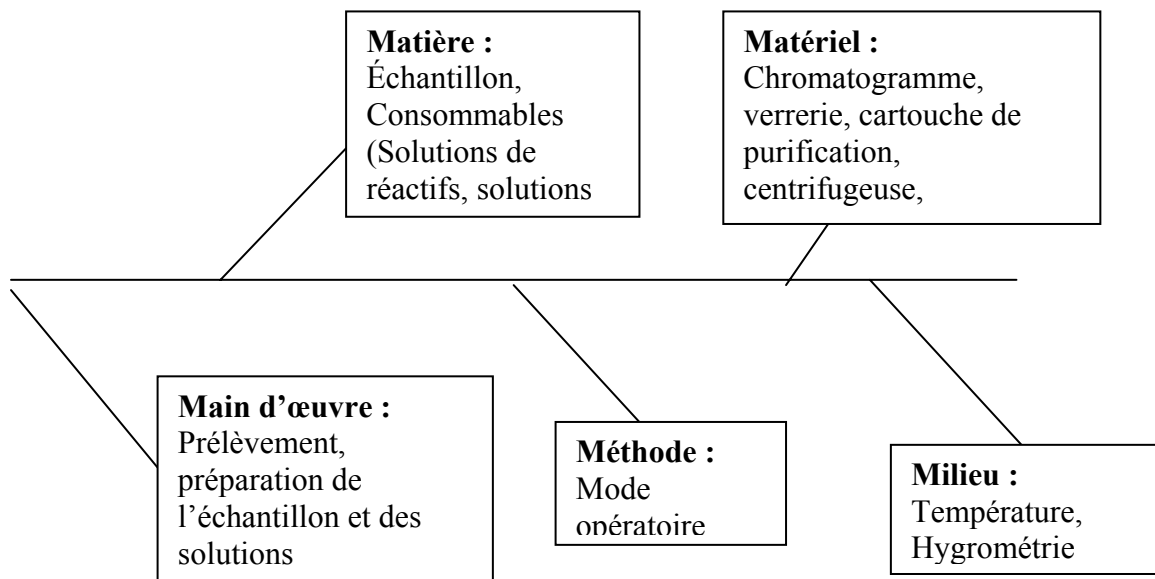


Figure 4 : Diagramme « causes-effets » d'après Ishikawa - Règle des 5M

Approche découlant du GUM

Principe :

La concentration en hydrocarbures totaux est obtenue grâce à l'étalonnage d'un appareil à chromatographie en phase gazeuse : l'intégration du chromatogramme de l'extrait analysé conduit à une concentration en milligramme d'hydrocarbures par litre d'extrait. Partant avec 1 litre d'échantillon et finissant avec 1 ml, la concentration finale est obtenue en multipliant la concentration de l'extrait issue de la fonction d'étalonnage par le volume prélevé grâce à la seringue après évaporation et ajustement et en divisant par le volume d'échantillon prélevé.

Les incertitudes dans cette méthode de dosage portent donc sur l'étalonnage mais également sur d'autres éléments qu'il convient de ne pas négliger comme la verrerie, le volume d'échantillon prélevé, le volume d'extrait prélevé avec la seringue ou l'échantillon en lui-même.

L'estimation de l'incertitude type totale suivant la méthode GUM se fait par regroupement de ces sources d'incertitudes en :

- Une incertitude liée à l'échantillon, $u_{\text{échantillon}}$, qui quantifie les incertitudes intervenant sur l'échantillon comme par exemple son homogénéité ou l'application du mode opératoire en fonction de sa nature.
- Une incertitude, u_{grandeur} , liée aux grandeurs d'entrées intervenant directement dans le résultat et qui n'ont pas été prises en compte dans $u_{\text{échantillon}}$ comme les incertitudes dues au matériel ou à l'étalonnage.

L'incertitude-type composée, pour un niveau de concentration donné C, est alors définie par :

$$u_T(C) = \sqrt{u_{\text{échantillon}}(C)^2 + u_{\text{grandeur}}(C)^2}$$

1) Estimation de $u_{\text{échantillon}}(C)$: étude de fidélité

a) Plan d'expérience

L'incertitude-type $u_{\text{échantillon}}(C)$ est estimée par l'analyse de 10 échantillons réels différents autour d'un niveau de concentration donné et pour une matrice équivalente.

Chaque échantillon est analysé en double dans une période de stabilité de l'échantillon.

L'incertitude-type $u_{\text{échantillon}}(C)$ est alors l'écart-type de fidélité calculé sur les 10 échantillons analysés en double et relatifs au même niveau de concentration.

$$u_{\text{échantillon}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{10} \text{VAR}_{\text{fidélité},i}}{10}}$$

L'incertitude $u_{\text{échantillon}}$ a été évaluée pour 1 niveau de concentration (500 mg/l).

La détection des valeurs aberrantes est étudiée à travers le test de Cochran (cf. norme NF ISO 5725-2).

b) Résultats

Le tableau 19 rassemble les résultats des expériences menées du 16 juin au 20 juin 2008 sur des eaux « SORTIE USINE » et « REJET P4 » dopées autour du niveau de concentration de 0.500 mg/l.

Niveau de concentration 500 mg/l (résultats CPG/FID) :

<i>Incertitude Echantillon</i>		RÉPÉTITIONS (en mg/l)		MESURE	
Echantillon	DATE	1	2	s(fidélité) _i	VAR(fidélité) _i
REJET P4 E-00273323	04-juin	581	591	7.07	50
REJET P4 E-00276110	06-juin	540	536	2.83	8
REJET P4 E-00273627	07-juin	548	505	30.41	924.5
REJET P4 E-00273644	08-juin	568	582	9.90	98
SORTIE USINE E-00273676	08-juin	578	612	24.04	578
SORTIE USINE E-00274177	10-juin	595	542	37.48	1404.5
SORTIE USINE E-00273968	09-juin	538	599	43.13	1860.5
SORTIE USINE E-00273671	06-juin	575	582	4.95	24.5
SORTIE USINE E-00273673	07-juin	578	524	38.18	1458
SORTIE USINE E-00273362	04-juin	515	530	10.60	112.5
	Moyenne	561 mg/l			
	fidélité	écart-type	25.53 mg/l		

Tableau 19 : Valeurs obtenues pour le calcul de $u_{\text{échantillon}}(C)$

TEST DE COCHRAN : homogénéité des variances		
Nombre de groupes p	10	
Répétitions par groupe n	2	
Critère observé Cx	0,285	Conclusion La plus grande dispersion est acceptée
Limite pour un risque de 1%	0,718	
Limite pour un risque de 5%	0,602	

Tableau 20 : Étude de l'homogénéité des variances

2) Estimation de u_{grandeur}

a) Définition

L'incertitude $u_{\text{grandeur}}(C)$ est estimée par la loi de propagation des incertitudes intervenant directement dans le résultat. Sachant que la concentration C en mg/l est donnée par l'expression :

$$C = \frac{C_{\text{ét}} * V_{\text{seringue}}}{V_{\text{prélevé}}}$$

Où :

$C_{\text{ét}}$: Concentration de l'extrait issue de la fonction d'étalonnage

V_{seringue} : Volume d'extrait prélevé avec la seringue après évaporation et après ajustement avec du solvant, en ml

$V_{\text{prélevé}}$: Volume d'échantillon prélevé, en ml

L'incertitude $u_{\text{grandeur}}(C)$ liée aux grandeurs sur l'échantillon est donnée par :

$$u_{\text{grandeur}}(C) = C * \sqrt{\left(\frac{u(C_{\text{ét}})}{C_{\text{ét}}}\right)^2 + \left(\frac{u(V_{\text{seringue}})}{V_{\text{seringue}}}\right)^2 + \left(\frac{u(V_{\text{prélevé}})}{V_{\text{prélevé}}}\right)^2}$$

Avec :

$U(C_{\text{ét}})$: incertitude qui existe dans l'étalonnage

$U(V_{\text{seringue}})$: incertitude sur le volume d'extrait prélevé avec la seringue après évaporation et après ajustement avec du solvant

$U(V_{\text{prélevé}})$: incertitude sur le Volume d'échantillon prélevé

b) Détermination de $U(C_{\text{ét}})$, l'incertitude sur l'étalonnage

L'incertitude sur l'étalonnage $C_{\text{ét}}$ est composée de 2 termes $U_{\text{étalonnage,A}}$ et $U_{\text{étalonnage,B}}$ tels que :

$$u(C_{\text{ét}}) = \sqrt{u_{\text{étalonnageA}}^2 + u_{\text{étalonnageB}}^2}$$

Où :

$U_{\text{étalonnage,A}}$ représente l'incertitude liée aux sources d'incertitude de type A (Norme XP T 90-210 [4]) qui existent dans l'étalonnage c'est à dire :

- préparation des solutions d'étalonnage
- matériels utilisés
- système d'intégration
- mesure de la réponse
- sensibilité de l'appareil sur la durée de vie de l'étalonnage
- erreur du modèle utilisé (erreur résiduelle)

$U_{\text{étalonnage,B}}$ représente l'incertitude liée aux sources d'incertitude de type B qui existent dans l'étalonnage et qui ne sont pas prises en compte dans les répétitions des résultats du plan A de la norme XP T 90-210 [4].

c) Détermination de $U_{\text{étalonnage},A}$

L'incertitude $u_{\text{étalonnage},A}(C)$ issue de l'étalonnage à un niveau de concentration C donné est estimée par l'écart-type des concentrations prédites par la fonction d'étalonnage à partir des valeurs d'information.

Dans le cas du dosage des hydrocarbures totaux par CPG, les niveaux de concentration de la gamme d'étalonnage sont : 0, 100, 200, 400, 600 et 1000 mg/l.

Le calcul de l'incertitude $U_{\text{étalonnage},A}(C)$ doit donc être effectué pour chacun de ces niveaux.

Ces calculs sont exploitables à condition que le modèle de régression et le domaine d'étalonnage soient validés. La régression est jugée acceptable si le modèle explique bien les variations des valeurs d'information et le domaine d'étalonnage est jugé acceptable si l'erreur de modèle n'est pas significative (pas de courbure).

Pour réaliser ce plan, 5 gammes d'étalonnage s'échelonnant sur les 6 niveaux de concentration ont été préparées.

Les valeurs d'information, les aires des chromatogrammes dans notre cas, ont été mesurées et reportées dans le tableau 6 (Page 24).

La fonction d'étalonnage est déterminée en utilisant la méthode des moindres carrés par la droite de régression ajustée au plus près des mesures effectuées.

La norme XP T 90-210 [4] avertit que la méthode des moindres carrés permettant de calculer la fonction d'étalonnage peut conduire à des conclusions fausses si les points aberrants ne sont pas éliminés, et si les dispersions des valeurs par niveau ne sont pas constantes dans tout le domaine d'étalonnage.

Valeurs aberrantes :

Afin de rechercher d'éventuelles valeurs aberrantes, un test statistique (test de Shapiro-Wilk selon la norme NF X 06-050) est effectué sur les valeurs d'informations pour chaque niveau de concentration. Le test consiste à étudier la normalité d'une distribution à des seuils de risque de 1 % et 5 %. Pour cela, on va calculer, à partir des valeurs d'observation de l'étude de linéarité, et pour chaque niveau de concentration le paramètre W , que l'on compare ensuite à des valeurs critiques aux seuils de risque de 1 % et de 5 %, tabulés dans la norme. L'hypothèse de normalité des valeurs, en d'autres termes l'absence de valeurs aberrantes, est rejetée si le paramètre observé W est inférieur aux valeurs critiques à 1 % et 5 %.

Le tableau 21 présente les résultats du test de Shapiro-Wilk (se référer à la norme NF X 06-050 pour avoir le détail des calculs pour aboutir à W).

					W_α à 1 %	W_α à 5 %
Niveau	Grandeur étalon x_{ij}	Valeur d'information y_{ij}	Moyenne \bar{y}	W calculé	0,686	0,762
0 mg /l	0	383	331	0.938	normalité acceptée	normalité acceptée
	0	248				
	0	398				
	0	338				
	0	287				
100 mg /l	100	2916	2861	0.930	normalité acceptée	normalité acceptée
	100	2735				
	100	2846				
	100	2863				
	100	2943				
200 mg /l	200	4896	5114	0.974	normalité acceptée	normalité acceptée
	200	5208				
	200	5646				
	200	5138				
	200	4680				
400 mg /l	400	9826	9837	0.946	normalité acceptée	normalité acceptée
	400	10105				
	400	9461				
	400	10233				
	400	9560				
600 mg /l	600	13971	14479	0.952	normalité acceptée	normalité acceptée
	600	15284				
	600	14874				
	600	13573				
	600	14692				
1000 mg/l	1000	23748	23262	0,872	normalité acceptée	normalité acceptée
	1000	22806				
	1000	23142				
	1000	22928				
	1000	23686				

Tableau 21 : Détection des valeurs aberrantes par le test de Shapiro-Wilk

D'après ces résultats, pour chaque niveau, l'hypothèse de normalité est acceptée pour les seuils de risque de 1 et 5 %. Il n'y a donc pas de présence de valeurs aberrantes dans ces distributions.

Dispersion des valeurs :

Les dispersions des valeurs d'information de chaque niveau doivent être constantes dans tout le domaine d'étalonnage pour que l'écart-type expérimental s_e soit significatif. Pour cela, on utilise le test de Cochran pour vérifier que les variances obtenues à partir des répétitions de chaque solution étalon sont homogènes (Tableau 22).

Niveau	Grandeur étalon x_{ij}	Valeur d'information y_{ij}	Moyenne	Variance
0 mg/l	0	383	331	4000
	0	248		
	0	398		
	0	338		
	0	287		
100 mg/l	100	2916	2861	6430
	100	2735		
	100	2846		
	100	2863		
	100	2943		
200 mg/l	200	4896	5114	132203
	200	5208		
	200	5646		
	200	5138		
	200	4680		
400 mg/l	400	9826	9837	106599
	400	10105		
	400	9461		
	400	10233		
	400	9560		
600 mg/l	600	13971	14479	482106
	600	15284		
	600	14874		
	600	13573		
	600	14692		
1000 mg/l	1000	23748	23262	187467
	1000	22806		
	1000	23142		
	1000	22928		
	1000	23686		
C critique		0,564		
Cx observé		0,525		
Conclusion		variances homogènes		

Tableau 22 : Test de Cochran

Le paramètre observé de Cochran est obtenu à partir de la variance maximale rencontrée dans le test, et est calculé comme suit :

$$C_{x_{obs}} = \frac{s_{\max}^2}{\sum_{i=1}^p s_i^2}$$

On le compare ensuite à la valeur critique de la table de Cochran au risque d'erreur de 1 %. S'il est inférieur, il n'y a pas de dispersion des variances, donc des valeurs. Dans notre cas : **0,525 < 0,564, aussi on en déduit qu'il n'y a pas de dispersion des valeurs à chaque niveau de notre distribution.**

La fonction d'étalonnage a donc pour équation : $y = 531.79 + 22.912x$

A partir de ces résultats, le traitement statistique des valeurs d'information et des paramètres de la fonction d'étalonnage va permettre de vérifier la validité du modèle de régression et du domaine d'étalonnage ainsi que de calculer l'incertitude due à l'étalonnage de type A pour chaque niveau de concentration.

Organisation des calculs

Le tableau 23 regroupe certains paramètres statistiques ainsi que l'incertitude due à l'étalonnage de type A pour chaque niveau de concentration de la gamme d'étalonnage.

$N = 30$	Valeurs d'informations			Grandeurs		
Niveaux	observées	moyenne par niveau	estimées	théoriques (étalons)	prédites	$U_{\text{étalonnage,A}}$
x_i	y_{ij}	\bar{y}_i	\hat{y}_{ij}	x_{ij}	\hat{x}_{ij}	$u_{i,A}$ (mg/l)
0 mg/l	383	331	532	0	6	2.8
	248		532	0	12	
	398		532	0	6	
	338		532	0	8	
	287		532	0	11	
100 mg/l	2916	2861	2823	100	104	3.5
	2735		2823	100	96	
	2846		2823	100	101	
	2863		2823	100	102	
	2943		2823	100	105	
200 mg/l	4896	5114	5114	200	190	15.9
	5208		5114	200	204	
	5646		5114	200	223	
	5138		5114	200	201	
	4680		5114	200	181	
400 mg/l	9826	9837	9697	400	406	14.4
	10105		9697	400	418	
	9461		9697	400	390	
	10233		9697	400	423	
	9560		9697	400	394	
600 mg/l	13971	14479	14279	600	587	30.3
	15284		14279	600	644	
	14874		14279	600	626	
	13573		14279	600	569	
	14692		14279	600	618	
1000 mg/l	23748	23262	23444	1000	1013	19.1
	22806		23444	1000	972	
	23142		23444	1000	987	
	22928		23444	1000	977	
	23686		23444	1000	1011	
Moyenne	\bar{y}	9314		\bar{x}	386 mg/l	

Tableau 23 : Incertitude due à l'étalonnage de type A pour chaque niveau de concentration

Avec :

N le nombre total d'essais, soit 30

n le nombre de répétitions, soit 5

p le nombre de niveaux soit 6

\hat{y}_{ij} la réponse prédite par le modèle pour la solution étalon $x_{i,j}$:

$$\hat{y}_{ij} = b_0 + b_1 x_{ij}$$

\bar{y}_i la moyenne des valeurs d'informations de la solution étalon i :

$$\bar{y}_i = \frac{\sum_{j=1}^n y_{ij}}{n}$$

\hat{x}_{ij} la grandeur prédite par le modèle à partir de la valeur d'information $y_{i,j}$:

$$\hat{x}_{ij} = \frac{y_{ij} - b_0}{b_1}$$

$u_{i,A}$ l'écart-type des grandeurs prédites pour le niveau de la gamme d'étalonnage i :

$$u_{i,A} = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^n (\hat{x}_{ij} - \bar{\hat{x}}_i)^2}{n-1}}$$

Les incertitudes calculées précédemment ne sont exploitables que si le modèle de régression linéaire et le domaine d'étalonnage sont validés.

La vérification de leur validité repose sur l'estimation de la valeur de certaines erreurs et la réalisation de tests statistiques sur ces erreurs consistant à les comparer les unes aux autres.

Estimation des erreurs

Il s'agit d'estimer l'erreur expérimentale, l'erreur due à la régression linéaire et l'erreur due au modèle. Les différentes estimations sont obtenues par la décomposition de la somme des carrés des écarts entre chaque valeur d'information mesurée $y_{i,j}$ et la moyenne générale \bar{y} , en une somme de carrés d'écarts.

L'équation suivante est obtenue:

$$\sum_{i,j} (y_{i,j} - \bar{y})^2 = \sum_{i,j} (y_{i,j} - \bar{y}_i)^2 + \sum_{i,j} (\hat{y}_{i,j} - \bar{y})^2 + \sum_{i,j} (\hat{y}_{i,j} - \bar{y}_i)^2$$

- Erreur expérimentale

L'erreur expérimentale ou aléatoire est estimée par l'écart-type expérimental, noté s_{exp} , avec :

$$s_{\text{exp}} = \sqrt{\frac{\sum_{i,j} (y_{i,j} - \bar{y}_i)^2}{N-p}}$$

L'écart-type expérimental représente la dispersion moyenne des valeurs d'informations pour un niveau donné.

- Erreur due à la régression linéaire

L'erreur due à la régression linéaire est estimée par l'écart-type, noté s_{reg} , avec :

$$S_{reg} = \sqrt{\sum_{i,j} (y_{i,j} - \bar{y})^2 - \sum_{i,j} (\hat{y}_{i,j} - y_{i,j})^2}$$

- Erreur de modèle

L'erreur de modèle, en l'occurrence une non-linéarité, est estimée par l'écart-type, noté s_{mod} , avec :

$$S_{mod} = \sqrt{\frac{\sum_{i,j} (\hat{y}_{i,j} - y_{ij})^2 - \sum_{i,j} (y_{ij} - \bar{y}_i)^2}{p-2}}$$

Le tableau 24 regroupe les résultats de l'estimation de ces erreurs :

Erreur	Symbole	Valeur
expérimentale	S_{exp}	391,32
régression	S_{reg}	42505,73
modèle	S_{mod}	413,52

Tableau 24 : Erreurs liées à l'étalonnage

- Test de validation du modèle de régression linéaire

Il s'agit de vérifier si l'erreur due à la régression est significativement plus petite que l'erreur expérimentale à l'aide d'un test de Fisher au risque de 1 %.

Soit $F_{critique}$ [ddl1 ; ddl2 ; 1%] correspondant à une variable de Fisher au risque de 1 % pour un nombre ddl1 et ddl2 de degrés de liberté.

- Calcul du critère de comparaison :
$$F_{reg} = \frac{S_{reg}^2}{S_{exp}^2} = 11798$$

- Valeur critique de Fisher : $F_{critique,reg} [1 ; p(n-1)=20 ; 1 \text{ \%}] = 7,82$. (valeur tabulée)

La norme indique que si F_{reg} est supérieur à $F_{critique,reg}$ alors le modèle est acceptable.

Dans notre cas, $11798 > 7,82$, donc le modèle de régression est considéré comme acceptable.

- Test de validation du domaine d'étalonnage

Il s'agit de vérifier si l'erreur de modèle n'est pas significativement plus grande que l'erreur expérimentale à l'aide d'un test de Fisher au risque de 1 %.

- Calcul du critère de comparaison :
$$F_{mod} = \frac{S_{mod}^2}{S_{exp}^2} = 1.12$$

- Valeur critique de Fisher : $F_{critique,mod} [p-2=3 ; p(n-1)=20 ; 1 \text{ \%}] = 4,22$. (Valeur tabulée)

La norme préconise une valeur de F_{mod} inférieure à $F_{critique,mod}$ pour valider le domaine d'étalonnage.

Dans notre cas, $1.12 < 4.22$, donc le domaine d'étalonnage est considéré comme acceptable.

Bilan sur la détermination de $U_{\text{étalonnage,A}}(C)$ (Tableau 25):

Grandeurs théoriques en mg/l	Moyenne des grandeurs prédites en mg/l	Écart-type des grandeurs prédites en mg/l : $U_{\text{étalonnage,A}}$
0	9	2.8
100	102	3.5
200	200	15.9
400	406	14.4
600	609	30.3
1000	992	19.1

Tableau 25 : Bilan des incertitudes de type A $u_{\text{étalonnage,A}}(C)$

d) Détermination de $U_{\text{étalonnage,B}}(C)$

L'incertitude-type $u_{\text{étalonnage,B}}(C)$ représente les sources d'incertitudes de type B qui existent dans l'étalonnage, à savoir celles apportées par l'erreur de justesse du matériel et de la solution mère intervenant dans la préparation des solutions étalons de 0, 100, 200, 400, 600 et 1000mg d'hydrocarbures/l.

Cela revient donc à déterminer l'incertitude sur les concentrations des étalons, préparés à partir de la solution mère de concentration connue et dont l'incertitude doit être déterminée également.

Si un étalon de concentration $C_{\text{étalon}}$ est préparé à partir d'un volume $V_{\text{prélevé}}$ d'une solution mère de concentration $C_{\text{mère}}$ en complétant dans un volume final V_{final} , l'incertitude-type apportée est notée $U(C_{\text{étalon}})$ et est telle que :

$$U_{\text{étalonnage,B}}(C) = u(C_{\text{étalon}})$$

$$u(C_{\text{étalon}}) = C_{\text{étalon}} \times \sqrt{\left[\frac{u(C_{\text{mère}})}{C_{\text{mère}}} \right]^2 + \left[\frac{u(V_{\text{final}})}{V_{\text{final}}} \right]^2 + \left[\frac{u(V_{\text{prélevé}})}{V_{\text{prélevé}}} \right]^2}$$

Il faut donc déterminer les incertitudes-types sur la concentration de la solution mère, sur le volume de solution mère prélevé pour préparer la solution étalon, et le volume final de solution étalon.

- Incertitude-type sur la concentration de la solution mère :

Les gammes d'étalonnage sont préparées à partir d'une solution mère achetée de concentration en hydrocarbures égale à 10g/l. Elle est en fait constituée de 5.01 ± 0.03 g/l de diesel et de 5.01 ± 0.03 g/l d'huile.

La concentration de la solution mère étant donnée par : $C_{\text{mère}} = C_{\text{huile}} + C_{\text{diesel}}$

$$u C_{\text{mère}} = 30 \text{ mg / l}$$

- Incertitude-type sur le volume final d'étalon :

Les solutions étalons sont préparées dans des fioles jaugées à un trait de 10 ml entrant dans la classe A de verrerie. La norme relative à ce type de verrerie, NF EN ISO 1042, donne une valeur d'EMT pour ces fioles de 0,04 ml.

D'où une incertitude sur ce volume de : $u(V_{\text{final}}) = \text{EMT} / \sqrt{3} = 0,02 \text{ ml}$

- Incertitude-type sur le volume prélevé de solution mère :

Afin de préparer les différentes solutions étalons, le volume de solution mère désiré est prélevé à l'aide de micropipettes à piston à volume variable de volume nominal de 200 µl et 1000 µl.

D'après la norme NF EN ISO 8655-6 relative à la détermination d'erreur de mesure par gravimétrie, l'incertitude-type sur le volume prélevé est donnée par:

$$u(V_{\text{prélevé}}) = |e_s| + 2 * S_R$$

Où:

- $|e_s| = |V - V_0|$ avec V : moyenne des 10 valeurs distribuées

V_0 : volume nominal

- S_R : erreur aléatoire soit l'écart type de répétabilité sur les 10 valeurs distribuées.

Ces paramètres sont déterminés lors de la vérification des pipettes.

Le tableau 26 regroupe les paramètres permettant de calculer l'incertitude sur le volume.

Niveau (mg/l)	0	100	200	400	600	1000
Volume prélevé (ml)	0	0,1	0,2	0,4	0,6	1
e_s (µl)	0	0,4	0,4	2,5	2,5	2,5
S_R (µl)	0	0,4	0,4	1,2	1,2	1,2
$u(V_{\text{prélevé}})$ (ml)	0	0,0012	0,0012	0,0049	0,0049	0,0049

Tableau 26 : Incertitudes-type sur le volume prélevé

- Calcul de $u_{\text{étalonnage,B}}(C)$:

Le tableau 27 donne pour chaque solution étalon, les résultats des incertitudes-type sur la concentration de la solution mère, le volume prélevé et le volume final, ainsi que l'incertitude-type de type B : $u_{\text{étalonnage,B}}(C)$ pour chaque niveau de concentration.

	Niveau 1	Niveau 2	Niveau 3	Niveau 4	Niveau 5	Niveau 6	Unité
C _{mère}	10020	10020	10020	10020	10020	10020	mg/l
u _{C_{mère}}	30	30	30	30	30	30	mg/l
V _{prélevé}	0	0,1	0,2	0,4	0,6	1	ml
u(V _{prélevé})	0	0,0012	0,0012	0,0049	0,0049	0,0049	ml
V _{final}	10	10	10	10	10	10	ml
EMT	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	ml
u(V _{final})	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	ml
C _{étalon}	0	100	200	400	600	1000	mg/l
u _{étalon,B(C_{étalon})}	0	1.3	1.4	5.1	5.4	6.1	mg/l

Tableau 27 : Estimation de $u_{\text{étalonnage,B}}(C)$

e) Détermination de $U(C_{\text{ét}})$

L'incertitude-type composée $U(C_{\text{ét}})$ se calcule par :

$$u(C_{\text{ét}}) = \sqrt{u_{\text{étalonnage,A}}(C)^2 + u_{\text{étalonnage,B}}(C)^2}$$

Les valeurs de $U_{\text{étalonnage}}$ sont répertoriées pour chaque niveau de concentration de la gamme d'étalonnage dans le tableau 28.

Grandeur théorique	Incertitude-type $u_{\text{étalonnage,A}}$	Incertitude-type $u_{\text{étalonnage,B}}$	Incertitude-type composée $u(C_{\text{ét}})$	$u(C_{\text{ét}})/C_{\text{ét}}$	Pourcentage d'incertitude
0 mg/l	2.8 mg/l	0 mg/l	2.8 mg/l		
100 mg/l	3.5 mg/l	1.3 mg/l	3.7 mg/l	0.037	7,4
200 mg/l	15.9 mg/l	1.4 mg/l	16 mg/l	0.080	16.0
400 mg/l	14.4 mg/l	5.1 mg/l	15.3 mg/l	0.038	7,7
600 mg/l	30.3 mg/l	5.4 mg/l	30.8 mg/l	0.051	10,3
1000mg/l	19.1 mg/l	6.1 mg/l	20.1 mg/l	0.020	4.0

Tableau 28 : Estimation de $u(C_{\text{ét}})$

f) Détermination de $U(V_{\text{seringue}})$

A la fin de l'évaporation, on prélève à l'aide d'une seringue, l'extrait évaporé au fond du tube d'évaporation et on complète à 1 ml avec du solvant d'extraction (n-hexane).

La détermination de la quantité d'hydrocarbures contenus dans l'eau nécessite donc de connaître la quantité d'extrait prélevé et l'incertitude sur le volume d'extrait prélevé avec la seringue après évaporation et après ajustement avec du solvant qui influe sur l'incertitude du résultat.

Le certificat d'analyse concernant la seringue indique un EMT de 1%. Sachant que l'on prélève 1 ml, on aura une incertitude sur le volume prélevé par la seringue de :

$$u(V_{\text{seringue}}) = \text{EMT} / \sqrt{3} = 0.0058 \text{ ml}$$

g) Détermination de $U(V_{\text{prélevé}})$

L'extraction des hydrocarbures se fait sur un volume connu d'échantillon d'eau. Il est nécessaire de connaître ce volume pour en déduire la quantité d'hydrocarbures présent dans l'échantillon. De ce fait, l'incertitude sur le volume d'échantillon analysé joue sur l'incertitude du résultat final.

La norme NF EN ISO 9377-2 [2] préconise d'extraire de préférence 1 litre d'échantillon d'eau. Ce volume est mesuré à l'aide d'une éprouvette en verre d'1 litre. L'EMT indiquée sur ce type d'éprouvette est de ± 5 ml. L'incertitude sur le volume prélevé sera de :

$$u(V_{\text{prélevé}}) = \text{EMT} / \sqrt{3} = 2.9 \text{ ml}$$

h) Détermination de $U_{\text{grandeur}}(C)$

Comme vu précédemment, U_{grandeur} est déterminée par :

$$U_{\text{grandeur}}(C) = C * \sqrt{\left(\frac{u(C_{\text{ét}})}{C_{\text{ét}}}\right)^2 + \left(\frac{u(V_{\text{seringue}})}{V_{\text{seringue}}}\right)^2 + \left(\frac{u(V_{\text{prélevé}})}{V_{\text{prélevé}}}\right)^2}$$

Les différents termes de ce calcul ayant été explicités et calculés, l'incertitude-type composée relative $U_{\text{grandeur}}(C)/C$ peut être déterminée. La manière la plus simple de calculer l'incertitude U_{grandeur} consiste alors à prendre l'incertitude maximale de chacun de ces paramètres pour effectuer le calcul. De ce fait, l'incertitude relative $U_{\text{grandeur}}(C)/C$ devient indépendante de la concentration de l'échantillon et peut être déterminée pour tout niveau de concentration.

D'après le tableau 28, l'incertitude maximale $\frac{u(C_{\text{ét}})}{C_{\text{ét}}}$ due à l'incertitude sur l'étalonnage est obtenue pour une valeur de concentration d'extrait de 200 mg/l et vaut 0,080.

Le tableau 29 regroupe les résultats permettant la détermination de l'incertitude relative sur la grandeur, valable pour tout niveau de concentration.

Sources d'incertitudes	Caractéristiques
$u(C_{\text{ét}})/C_{\text{ét}} \text{ max}$	0,080
V_{seringue}	1 ml
$u(V_{\text{seringue}})$	0.0058 ml
$V_{\text{prélevé}}$	1000 ml
$u(V_{\text{prélevé}})$	2.9 ml
$u_{\text{grandeur}}(C)/C$	8.03 %

Tableau 29 : Estimation de $U_{\text{grandeur}}(C)/C$ pour une eau

Le tableau 30 illustre l'influence relative de chaque effet sur l'incertitude U_{grandeur} d'après le principe de calcul suivant :

$$u_{\text{grandeur}}(C) = C * \sqrt{\left(\frac{u(C_{\text{ét}})}{C_{\text{ét}}}\right)^2 + \left(\frac{u(V_{\text{seringue}})}{V_{\text{seringue}}}\right)^2 + \left(\frac{u(V_{\text{prélevé}})}{V_{\text{prélevé}}}\right)^2}$$

L'effet de la grandeur X pour un niveau de concentration donné est estimé par le rapport :

$$\frac{u_X(C)^2}{u_{\text{grandeur}}(C)^2} * \frac{C^2}{X^2} \text{ en \%}.$$

Niveau	Effet Volume prélevé	Effet Volume seringue	Effet étalonnage	Effet total
Tout niveau	0.14%	0.52%	99,25%	100%

Tableau 30 : Influence relative de chaque effet sur l'incertitude U_{grandeur}

3) Détermination de l'incertitude-type totale : $U_T(C)$

$$u_T(C) = \sqrt{u_{\text{échantillon}}(C)^2 + u_{\text{grandeur}}(C)^2}$$

Rappel :

L'incertitude-type totale est déterminée pour un niveau de concentration en mg/l donné. Ainsi, $U_{\text{échantillon}}$ et U_{grandeur} doivent être également déterminées à ce niveau de concentration. $U_{\text{échantillon}}$ n'ayant été déterminée que pour un niveau de concentration, c'est celui-ci qui sera choisi pour le calcul de U_{grandeur} et U_T .

Le tableau suivant (Tableau 31) résume les estimations calculées, et donne les résultats de l'incertitude-type totale sur la détermination des hydrocarbures totaux $u_T(C)$, en mg/l.

Niveau	Incrtitude-type due aux grandeurs	Incrtitude-type due à l'échantillon	Incrtitude-type composée absolue
500 mg/l	40.15 mg/l	25.53 mg/l	47.58 mg/l

Tableau 31 : Bilan de l'incertitude-type

- Représentation numérique des effets :

Ce paragraphe illustre l'influence relative de l'incertitude sur la grandeur et l'échantillon sur l'incertitude totale $u_T(C)$ de manière numérique.

L'incertitude-type totale $u_T(C)$ est définie par :

$$u_T(C) = \sqrt{u_{\text{échantillon}}(C)^2 + u_{\text{grandeur}}(C)^2}$$

L'effet de l'échantillon pour un niveau de concentration donné est estimé par le rapport :

$$\frac{u_{\text{échantillon}}(C)^2}{u_r(C)^2}$$

L'effet des grandeurs pour un niveau de concentration donné est estimé par le rapport :

$$\frac{u_{\text{grandeur}}(C)^2}{u_r(C)^2}$$

Le tableau 32 regroupe l'influence de chaque effet sur chaque niveau de concentration de façon numérique.

Niveau	Effet grandeur	Effet échantillon	Effet total
500 mg/l	71.2%	28.8%	100%

Tableau 22 : Effets relatifs des sources d'incertitudes sur l'incertitude-type totale

- Conclusion sur l'approche GUM :

Les résultats de l'estimation de l'incertitude du paramètre HCT pour l'approche GUM sur le niveau de concentration étudié sont regroupés dans le tableau 33 en prenant compte du fait que l'incertitude totale calculée précédemment correspond à un écart-type et doit donc être multipliée par 2 pour exprimer la dispersion des valeurs pouvant être attribuées au mesurande. L'incertitude élargie correspondant à l'arrondi au supérieur de 5 de l'incertitude relative.

Niveau	Incetitude-type composée absolue mg/l	Incetitude-type composée relative %	Incetitude élargie %
500 mg/l	95.16	19.1	20

Tableau 33 : Bilan de l'approche GUM

IX) Conclusion

Durant ce stage, j'ai développé un protocole pour l'analyse des HCT dans l'eau selon la norme eau [2]. Ce protocole repose sur une extraction de l'échantillon d'eau à l'aide d'un agent d'extraction (hexane) suivie d'une purification avec du florisil pour éliminer les substances polaires. L'extrait est ensuite concentré et l'analyse est réalisée par chromatographie en phase gazeuse couplée à un détecteur à ionisation de flamme (CPG/FID). J'ai par la suite validé la méthode développée en me basant selon la norme XPT 90210 [4] qui est un document permettant de guider un laboratoire d'analyse de l'eau pour l'évaluation d'une méthode alternative par rapport à une méthode de référence. Durant cette étape, j'ai pu d'une part, caractériser la méthode alternative en validant le domaine de linéarité, le domaine d'étalonnage et vérifier la LQ choisie et d'autre part comparer les deux méthodes en validant les tests de répétabilité et de reproductibilité interne. Enfin, j'ai travaillé sur l'estimation des incertitudes selon la norme XPT 90220 [5] à partir de l'approche GUM qui est une démarche intra laboratoire de décomposition mathématique des principales sources d'incertitude. L'estimation de l'incertitude a été évaluée pour un niveau de concentration de 500 mg/l et j'ai obtenu une incertitude élargie de 20 %.

Les perspectives d'études sont bien entendu l'intégration de ces travaux dans la documentation qualité du laboratoire en vue d'une prochaine accréditation.

Références Bibliographiques

Publications :

Berné F., Cordonnier J., 2000, *Traitement des eaux* ; école nationale supérieure du pétrole et des moteurs ; Editions TECHNIP ; 306p

Leme Daniel M., de Franceschi de Angelis D., Aparecida Marin-Morales M., 2008, *Action mechanisms of petroleum hydrocarbons present in waters impacted by an oil spill on the genetic material of Allium cepa root cells*, *Aquatic Toxicology*, Volume 88, Issue 4, Pages 214-219

MacLean Heather L., Lave Lester B., 2003, *Evaluating automobile fuel/propulsion system technologies*, *Progress in Energy and Combustion Science*, Volume 29, Issue 1, Pages 1-69

Rios Lorena M., Moore C., Jones Patrick R., 2007, *Persistent organic pollutants carried by synthetic polymers in the ocean environment*, *Marine Pollution Bulletin*, Volume 54, Issue 8, Pages 1230-1237

Tissot B., 31 December 2001, *Will scientific and technological progresses warrant growth of use in carbon-based fuels?* *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences – Series IIA – Earth and Planetary Science*, Volume 333, Issue 12, Pages 787-796

Normes :

[1] CENTRE D'EXPERTISE EN ANALYSE ENVIRONNEMENTALE DU QUÉBEC. *Dosage des hydrocarbures pétroliers C10 à C50 dans les eaux*. MA. 400 – C10C50 1.0, Rév. 1, Ministère du Développement durable, de l'Environnement et des Parcs du Québec, 2006, 14 p.

[2] NF EN ISO 9377-2 (Indice de classement : T 90-150), Décembre 2000, *Qualité de l'eau – Détermination de l'indice hydrocarbure – Partie 2 : Méthode par extraction au solvant et chromatographie en phase gazeuse*.

[3] NF EN 14039 (Indice de classement X 30-405), Janvier 2005, *Caractérisation des déchets – Détermination de la teneur en hydrocarbures par chromatographie en phase gazeuse dans la plage C10 à C40*.

[4] XP T 90-210 (Indice de classement T 90-210), Décembre 1999, *Qualité de l'eau – Protocole d'évaluation d'une méthode alternative d'analyse physico-chimique quantitative par rapport à une méthode de référence*.

[5] XP T 90-220 (Indice de classement T 90-220), Août 2003, *Qualité de l'eau – Protocole d'estimation de l'incertitude de mesure associée à un résultat d'analyse pour les méthodes d'analyse physico-chimiques*.

Sites web :

[A] *Que sont les eaux usées ?*

<http://www.cieau.com/toutpubl/sommaire/texte/8/contenu/81.htm> (consulté le 18.08.2008)

[B] Le SIAAP redonne à l'eau son futur.

<http://w1.siaap.fr/> (consulté le 19.08.2008)