



UNIVERSITE D'ANTANANARIVO



FACULTE DES SCIENCES

DÉPARTEMENT CHIMIE MINÉRALE

ET CHIMIE PHYSIQUE

Mémoire de fin d'études en vue de l'obtention du diplôme de Licence d'Ingénierie en
Sciences et Technique de l'Eau (L.I.S.T.E)

Intitulé :

NORMES ET ACCREDITATION :

**Etude de la traçabilité de l'analyse des hydrocarbures
Totaux**

Présenté par : Mademoiselle FIDIVOLOLONA Mioratantely Haingonirina et

Mademoiselle RANDRIANANDRASANA Mirana Holisoa

Soutenu le 07 Mai 2014 devant la commission d'examen composée de :

Président du jury : Monsieur ANDRIANAINARIVELO Mahandrimanana, Maître de conférences à la Faculté des Sciences.

Examineur : Monsieur RAZAFIMAHATRATRA Jaona, Assistant à la Faculté des Sciences.

Rapporteur : Monsieur RAVELONANDRO Pierre Hervé, Professeur Titulaire à la Faculté des Sciences.

SOMMAIRE

REMERCIEMENTS

INTRODUCTION.....	1
PARTIE I : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE	2
Chapitre I : Les hydrocarbures.....	2
Chapitre II : Etude sur l'analyse des hydrocarbures.....	7
PARTIE II : ACCREDITATION ET NORMES.....	11
Chapitre I: Généralités.....	11
Chapitre II: Démarche qualité pour un laboratoire.....	22
PARTIE III : MATERIELS ET METHODES D'ANALYSE DES HYDROCARBURES.....	26
Chapitre I : Présentation du lieu d'étude.....	26
Chapitre II : Protocole d'analyse des hydrocarbures totaux.....	27
CONCLUSION ET PERSPECTIVES.....	34

REMERCIEMENTS

Premièrement, nous tenons à remercier Dieu de nous avoir accordé le temps, le courage, la force et les moyens de réaliser nos études.

Le présent mémoire de stage a été effectué au sein de l'Unité de Recherche en Génie des Procédés et en Génie de l'Environnement (URGPGE) à la Faculté des Sciences de l'Université d'ANTANANARIVO, au Département Chimie Minérale et Chimie Physique. Ainsi, nos remerciements vont à tous les membres du personnel de ce laboratoire.

Nous adressons aussi nos vif remerciement au :

- Professeur RAZANAMPARANY Bruno, Responsable de la formation L.I.S.T.E, d'avoir nous accepté pour suivre la formation LISTE.
- Professeur RAVELONANDRO Pierre, Responsable de l'URGPGE, d'avoir accepté d'être notre encadreur pédagogique. Nous tenons à lui remercier pour le choix du sujet ainsi que pour les précieux conseils qu'il nous a prodigués tout au long de ce travail.
- Docteur ANDRIANAINARIVELO Mahandrimanana qui, malgré ses responsabilités, a pu se rendre disponible afin d'être le Président du jury.
- Monsieur RAZAFIMAHATRATRA Jaona, d'avoir accepté d'être notre examinateur.
- Monsieur ANDRIANAIVORAVELONA Rajaona, qui nous a accompagné tout au long de ce travail.

De même nous tenons aussi à remercier tous les membres du personnel enseignant ainsi que les membres du personnel administratif et technique de la Faculté des Sciences, Département Chimie Minérale et Chimie Physique pour la formation qu'ils nous ont donnés durant nos années d'études.

Enfin, nous remercions nos chers parents et toutes nos familles et amis qui nous ont soutenus moralement et matériellement durant nos années d'études et tous ce qui de près ou de loin ont contribué à réaliser ce Mémoire.

Du fond du cœur, merci à tous et que Dieu vous bénisse.

LISTE DES ABREVIATIONS

- **URGPGE** : Unité de Recherche en Génie des Procédés et en Génie de l'Eau
- **HCT** : Hydrocarbures Totaux
- **CPG** : Chromatographie en Phase Gazeuse
- **VMA** : Valeur Maximale Admise
- **HPLC** : Chromatographie en phase Liquide à Haute Pression
- **OMS** : Organisation Mondiale de la Santé
- **OMD** : Objectif du Millénaire pour le Développement
- **HAP** : Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques
- **EN** : Norme Européenne
- **COFRAC** : COmité FRançais d'ACcréditation
- **SADCAS**: Southern African Development Community Accreditation Service
- **IBAP**: Programme d'Accréditation des Organismes d'Inspection
- **DBO₅** : Demande Biochimique en Oxygène pendant 5 jours
- **DCO** : Demande Chimique en Oxygène
- **pH** : Potentiel Hydrogène
- **ISO** : Organisation Internationale de Normalisation
- **AFNOR** : Association Française des NORMes

LISTE DES TABLEAUX

- Tableau n°1 : résumé des normes de la démarche qualité pour un laboratoire
- Tableau n°2 : principales techniques analytique suivant les normes
- Tableau n°3 : résultats d'analyses dans les zones de prélèvement.
- Tableau n°4 : résultat d'analyse dans les zones à proximité de la zone (eau des points de déversement).

LISTE DES PHOTOS

- Photo n° 1 : Fumées des voitures
- Photo n°2 : eaux des rejets des usines
- Photo n° 3 : Fumées des usines
- Photo n°4 et Photo n° 5 : CPG de l'URGPGE
- Photo n°6 : Hexane
- Photo n°7 : Gel de Silice
- Photo n°8 : Sulfate de sodium
- Photo n°9 : Echantillon à analyser
- Photo n°10 : Ampoule à décanter
- Photo n°11 : Soxhlet
- Photo n°12 : Rota-vapor

INTRODUCTION

L'eau est un élément essentiel à l'activité humaine car c'est l'une des matières premières le plus utilisées. Pratiquement tous les phénomènes vitaux de la biosphère sont liés à la disponibilité de l'eau. La pollution de l'eau qui affecte la nappe phréatique, les lacs et les rivières sont divisés en trois grandes catégories : pollution domestique, pollution pluviale, pollution industrielle. Le résultat de rejet des eaux usées sans traitement ou avec un niveau de traitement insuffisant provoque la dégradation de l'écosystème. L'approvisionnement en eau potable est l'un des Objectifs du Millénaire pour le Développement ; à Madagascar, moins de la moitié de la population a accès à l'eau potable, seulement 40% qui ont le privilège de consommer de l'eau potable. Les disparités entre zones urbaines et rurales sont profondes : deux personnes rurales sur trois n'ont pas accès à l'eau potable. D'après l'OMS cette pollution provoque 1.8 million de mort chez des enfants de moins de 5 ans, principalement dans les pays en développement comme Madagascar. ^[1]

Le problème est plus grave dans le cas des hydrocarbures car beaucoup ignorent les risques que cela provoque chez l'homme et son environnement.

Le présent travail est centré sur le paramètre que l'on trouve dans les eaux usées : les hydrocarbures totaux (HCT). Une des principales sources est bien entendu les eaux résiduaires de l'industrie du pétrole. 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. En se basant sur le fait que les hydrocarbures sont des polluants organiques qui sont des molécules ayant la capacité d'être transportées sur de longues distances. Le but est alors de connaître ces propriétés pour les identifier lors de l'étude de sa traçabilité afin que l'on puisse guider un laboratoire dans les normes pour avoir une accréditation.

Ainsi le vif du sujet concerne principalement la synthèse bibliographique des hydrocarbures ainsi que les normes et accréditation pour un laboratoire et en fin les matériels et méthodes d'analyses des hydrocarbures.

Dans le cadre de notre travail on a choisi la procédure d'accréditation Québec Canada MA.400-HYD.1.1

PARTIE I : SYNTHE BIBLIOGRAPHIQUE

Chapitre I : Les hydrocarbures^[5]

I. Définition

Un hydrocarbure (HC) est un composé organique Constitué exclusivement d'atomes de carbone (C) et d'hydrogène (H). Leur formule brute est donc de la Forme : C_nH_m , où n et m sont deux entiers naturels. Sous forme de carbone fossile, ils constituent une Ressource énergétique essentielle pour l'économie depuis la révolution industrielle, mais sont aussi source de gaz à effet de serre issus de leur utilisation massive.

Il s'agit de fait de ressources non renouvelables (à échelle humaine de temps), dont les gisements commencent localement à s'épuiser ou à être très coûteux et difficiles à exploiter (gisements offshore ou très profonds, et souvent de moindre qualité), qu'il s'agisse du charbon, du pétrole ^[2] ou du gaz naturel ^[3]

Remarque :

On utilise aussi le mot hydrocarbure pour faire référence, en particulier, au pétrole et au gaz naturel.

II. Classification

On peut avoir 5 familles d'hydrocarbure

- ✓ Hydrocarbure aliphatiques (CH_4 , C_3H_8 , $C_2H_6...$)
- ✓ Hydrocarbure alicycliques (cycloalcanes, cycloalcènes, terpène $C_{10}H_{16}...$)
- ✓ Hydrocarbure aromatiques simples (benzène, ...)
- ✓ Hydrocarbure aromatiques polycyclique (naphtalène, acénaphtilène...)
- ✓ Hydrocarbure aromatiques soufrés (thiophènes)

On peut alors les classés :

A. Selon la nature

On distingue selon leur nature :

- ✚ **Les hydrocarbures saturés** dont la chaîne carbonée est constituée uniquement de liaisons simples (ex. : les alcanes).
- ✚ **Les hydrocarbures insaturés** dont la chaîne carbonée présente au moins une liaison double ou triple (ex. : les alcènes, les alcynes et les hydrocarbures aromatiques).

De plus, il existe plusieurs enchaînements possibles :

- ✚ **Les hydrocarbures linéaires** où chaque atome de carbone n'est lié qu'à deux autres atomes de carbones au plus (Ex: allènes).
- ✚ **Les hydrocarbures ramifiés** où un ou plusieurs atomes de carbone sont liés à plus de deux autres atomes de Carbone (ex. : isooctane).
- ✚ **Les hydrocarbures cycliques** où la chaîne carbonée se referme sur elle-même (ex.: cyclohexane).

B. Selon la provenance

On distingue selon leur provenance :

- ✚ **Les hydrocarbures biogéniques** « frais » (gaz issu de la méthanisation naturelle contemporaine ou industrielle) ;
- ✚ **Les hydrocarbures conventionnels** (pétrole, gaz naturel et charbons tels qu'exploités dans leurs "réservoirs" géologiques jusqu'aux années 2000), de grande qualité pour l'industrie mais se raréfiant car ayant été surexploité ;
- ✚ **Les hydrocarbures non-conventionnels de roche-mère** qui sont des formes de carbone fossile dont les gaz de houille (adsorbé sur du charbon et les hydrocarbures) que sont :
 - ✓ Gaz de houille (CBM, adsorbé sur le charbon) ;
 - ✓ Gaz de schiste exploité depuis 2004 essentiellement ;
 - ✓ Pétrole de schiste aussi dit huile de schiste trouvés sous forme de condensat de gaz naturel ;
 - ✓ Schistes bitumineux et sables bitumineux.

Les 3 derniers de ces hydrocarbures forment en réalité un continuum (de qualité de plus en plus mauvaise du point de vue industriel et environnemental ^[4]

C. Formules brutes

Les hydrocarbures saturés linéaires ou ramifiés possèdent la formule brute suivante: $C_nH_{(2n+2)}$, où n est un nombre entier naturel non nul. Exemple : molécule de méthane, un atome de carbone : C_1 d'où le nombre d'atomes d'hydrogène $H_{(1*2+2)}$: CH_4 Les hydrocarbures saturés cycliques possèdent une formule brute différente. Celle-ci varie en fonction du nombre de cycles que contient la molécule. Chaque cycle requiert une paire d'atome d'hydrogène en moins. La formule brute générale est $C_nH_{(2(n-c)+2)}$ c étant le nombre entier naturel de cycles. Les hydrocarbures insaturés linéaires ou ramifiés possèdent la formule brute : $C_nH_{(2(n-i)+2)}$, où n est un entier naturel non nul et i est le nombre entier d'insaturation. Les hydrocarbures insaturés cycliques possèdent la formule brute suivante: $C_nH_{(2(n-i-c)+2)}$, où n est un nombre entier naturel non nul et i est le nombre entier naturel d'insaturation, c étant le nombre entier naturel de cycles. ^[2]

D. Propriétés

Plus la chaîne carbonée d'un hydrocarbure est longue, plus ses températures d'ébullition et de fusion sont élevées. Exemple : la température d'ébullition du méthane (CH_4) est de - 160 °C et celle du pentane (C_5H_{12}) est de 36 °C.

Plus la chaîne carbonée d'un hydrocarbure est ramifiée, plus les températures d'ébullition et de fusion sont basses. ^[1]

III. Impact des hydrocarbures sur la nature

A. Sur l'environnement

En ville, l'atmosphère contient plus de particules d'hydrocarbures, à cause du trafic routier intense et de la présence plus importante de bitume. Les usines aussi rejettent des hydrocarbures totaux, à la fois dans les fumées de leurs cheminées et mais aussi dans leurs eaux de lavages et autres déchets. Le danger est ainsi plus grand chez les populations urbaines et celles vivant à proximité de zones industrielles à forte activité.

La contamination de notre eau de réseau suit ensuite le schéma du cycle de l'eau. Les particules d'hydrocarbures dans le bitume s'évaporent dans l'air avec l'action du soleil. Celles des carburants sont expulsées dans l'air par les gaz d'échappement et les fumées d'usines sont

rejetées dans l'atmosphère. Les pluies se chargent de ces particules d'hydrocarbures en traversant l'atmosphère avant de tomber sur le sol. Puis l'eau s'infiltre et s'écoule dans les nappes phréatiques. Ces dernières, polluées à leur tour, terminent dans notre réseau d'eau.

C'est le même système pour les eaux de lavage des usines. Même si elles sont traitées, des particules d'hydrocarbures totaux peuvent résister aux stations d'épuration et arriver à notre robinet.

Dans une moindre mesure, les pommades qui partent dans les égouts lorsque nous nous lavons les mains, contaminent notre réseau d'eau. En effet, la paraffine des pommades contient des hydrocarbures.

Nous ne pouvons donc pas échapper à ces polluants que nous utilisons quotidiennement. La contamination de notre eau, par les hydrocarbures totaux C_{10} à C_{40} , est le résultat de nos activités (déplacement, industrie, construction...). Nous pouvons, en revanche, en limiter le danger en faisant analyser régulièrement notre eau.



Photo n°1 : les fumées des automobiles



Photo n°2 : eaux de rejets des usines



Photo n°3 : les fumées des usines

B. Sur l'homme

Les hydrocarbures sont très nocifs pour notre santé, ils sont d'ailleurs reconnus «cancérogènes» pour l'Homme. Lors d'une intoxication aux hydrocarbures, divers symptômes apparaissent : fièvre, diarrhée et vomissements.

Ils peuvent engendrer des pertes de connaissances en agissant sur le système nerveux, les globules et les plaquettes de sang.

Ils peuvent aussi être à l'origine d'anxiété, de dépression et de neurasthénie en ayant un effet déprimant sur le système nerveux.

Dans le cas d'une forte exposition à ce polluant, il provoque des irritations de la muqueuse et de la peau. Si l'exposition est prolongée, les hydrocarbures entraînent aussi des dégénérescences cérébrales.

La consommation de ces polluants est plus grave encore que leur aspiration. Il est essentiel de s'assurer que votre eau de réseau ne contienne pas d'hydrocarbures totaux C_{10} à C_{40} . Pour cela vous pouvez procéder à une analyse régulière de votre eau.

Chapitre II : Etude sur l'analyse des hydrocarbures

I. Les mesures des hydrocarbures totaux

A. Dosage par spectrophotométrie IR

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 absorptions 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 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).

B. Dosage par chromatographie en phase gazeuse

L'analyse des extraits est réalisée par chromatographie en phase gazeuse couplée à un détecteur à ionisation de flamme. 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 analyses est assurée par un détecteur à ionisation de flamme.

Ce système est équipé d'un injecteur « *splittes* », 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 (environ 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).

1. Réglages du CPG :

1.1. 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

1.2. 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

1.3. Colonne capillaire ou (colonne de séparation des molécules)

Pression 18,1 kPa

Débit 7,4 mL/min

Vitesse moyenne 53 cm/s

Mode Constant flow

1.4. 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



Photo n°4 : CPG de l'URGPE

C. Dosage par HPLC :

Le dosage des Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) est très courant en analyse Environnementale. Ces composés (HAP) sont créés en général par une combustion incomplète de matériels organiques. Ils polluent le sol, l'air et les cours d'eau et constitue un risque pour la santé (des études semblent montrer que l'augmentation des cancers en France est directement reliée à la pollution par ces composés).

Les principales sources de HAP sont les gaz d'échappement de voitures, les fumées d'industrie lourde, les résidus d'hydrocarbures et la fumée de cigarette.

Liste de HAP étudiés

- Phénanthrène
- Anthracène
- Fluorène

Objectifs du travail :

- Extraction solide-liquide d'une eau d'effluents industriels.
- Détermination du taux d'extraction.
- Dosage par HPLC en phase inverse.

PARTIE II : ACCREDITATION ET NORMES

Chapitre I: Généralités

I- Définition

Le recours à l'accréditation est à l'origine et par essence de nature volontaire. Cependant, de plus en plus fréquemment, l'accréditation tend à se développer dans le domaine réglementaire. Elle est alors exigée par les Pouvoirs Publics comme un préalable à un futur agrément (dans la plupart des cas) pour l'application d'une réglementation nationale ou en vue d'une notification dans le cadre d'une directive européenne.

Cette tendance au recours à l'accréditation comme pré-requis à la notification s'est accrue depuis la parution du règlement européen du 9 juillet 2008 relatif à l'accréditation et à la surveillance du marché.

Le but ultime d'une démarche d'accréditation est l'instauration de la confiance dans les prestations réalisées, l'accréditation devant représenter le dernier niveau de contrôle des activités d'évaluation de la conformité du point de vue de la compétence technique [A]

Le laboratoire peut être accrédité au regard du référentiel ISO 17025. Ces normes sont résumées par les tableaux ci-dessous.

TABLEAU 1

CHAPITRE	DOCTRINES	BUTS
.0 : POLITIQUE QUALITE Prescription relative au management système qualité	Le laboratoire doit définir sa politique qualité dans la manuelle qualité et la direction doit s'engager à donner les moyens de la concrétiser.	Permet de montrer que le laboratoire a définie cette objective qualité et a le moyen de les atteindre.
1 : PRESENTATION DE LABORATOIRE : Prescription relative au management organisation	Le laboratoire doit avoir une structure juridique connue prouvant son impartialité, son indépendance et son integrité.il doit déclarer le domaine d'analyse ou il est compétant.	Permet de déclarer la capacité structurelle du laboratoire à accomplir les travaux pour lesquelles il se déclare compétant.
.2 : LE PERSONNEL > Prescription relative ou management organisation. >Prescription technique, le personnel, fiche de fonction et habilitation	Le laboratoire doit avoir une structure fonctionnelle connue prouvant que les responsabilités sont établies et que le rôle de chacun dans le laboratoire est défini. Le laboratoire doit définir les fonctions nécessaire à l'obtention de la qualité et justifier l'attribution de ces fonction au personnel employer par le laboratoire et chargé de les effectué par l'expérience ou par une habilitation.	Permet de comprendre le fonctionnement de laboratoire et d'identifier la responsabilité. Permet de prouver que le laboratoire à décrit les fonctions nécessaire à l'obtention de la qualité et utilise du personnel compétant.

>Prescription technique, le personnel, la formation continue	Il doit identifier les besoins en formation du personnel et assurer la couverture de ces besoins.	Permet de prouver que le laboratoire attache de l'importance au maintien de compétence du personnel.
>Prescription technique, le personnel, les dossiers personnels	Il doit pouvoir montrer qu'il tient à jour un dossier pour chaque membre du personnel avec les renseignements aptes à l'identifier et à justifier d'une capacité à exercer les fonctions confié.	Permet de prouver que le laboratoire peut justifier la possibilité du personnel à accomplir ses fonctions.
Permet de prouver que le laboratoire peut justifier la possibilité du personnel à accomplir ses fonctions.	Il doit pouvoir prouver que chaque membre du personnel a un accès facile à l'étendue et aux limites de sa sphère de responsabilité.	Permet de prouver que le personnel connaît la fonction qu'il a à accomplir.
3 : LE MATERIEL >prescription technique, l'équipement, la fiche de vi >prescription technique, équipement, inventaire du matériel >prescription technique, équipement, identification du matériel	Le laboratoire doit remplir pour chaque matériel un enregistrement comportant les différentes étapes de la vie de l'appareil. Il doit pouvoir montrer qu'il possède le matériel nécessaire. Il doit pouvoir montrer qu'il gère le matériel.	Permet de prouver que le laboratoire maîtrise le suivi des appareils. Permet de prouver que le laboratoire maîtrise son parc matériel. Permet de prouver que le laboratoire à marquer les appareils dont il dispose.

>prescription technique, équipement, acquisition du matériel	Il doit maîtriser le processus d'acquisition, de réception, d'identification et de mise en service de tout nouveau matériel.	Permet de prouver que le laboratoire gère l'acquisition du nouvel appareil.
>prescription technique, Equipement, responsabilité du matériel	Il doit avoir défini l'autorisation d'utiliser un appareil.	Permet de prouver que le laboratoire gère l'utilisation de ses appareils.
>prescription technique, équipement, le suivi des appareils	Il doit pouvoir prouver que chaque matériel est adéquat et maintenu en bon état de fonctionnement.	Permet de prouver que le laboratoire a un matériel qui est en état de fonctionner convenablement.
4 : LES LOCAUX >prescription technique, installation et condition ambiante pour toutes activités	Le laboratoire doit posséder des locaux qui n'altèrent pas la qualité des essais et en garantissant la confidentialité.	Permet de prouver qu'il a des locaux fonctionnels en bon état permettant de limiter les accès des personnes au laboratoire.
>prescription relative au management, service à la clientèle	Il doit coopérer avec son client pour faire coïncider le plus étroitement possible le besoin du client à l'offre du laboratoire au travers d'une demande éclairée et permettre d'assister à l'exécution de ses essais.	Permet de prouver qu'il a pris des dispositions pour collaborer avec son client en toute transparence.
>prescription technique, installation et condition ambiante pour les activités contaminantes	Il doit pouvoir prouver que son activité ne peut être la source d'une contamination interne ou externe de l'échantillon.	Permet de prouver qu'il maîtrise la contamination naturelle ou due à son activité analytique.

5 : PRODUIT CONSOMMABLE ET SERVICE >prescription relative au management, achat de services et de fournitures, fiches produits >prescription relative au management, achat de service et de fourniture, acquisition et réception >prescription relative au management, achat de service et de fourniture, gestions des consommables >Prescription relative au management, achat de service et de fournitures, fabrication de consommable	Il doit identifier les consommable et service critique a fin d'en assurer la qualité par une définition préalable des spécifications. Il doit identifier les consommables et services critiques à fin d'en assurer la qualité par une définition préalable des spécifications, un suivit après réception, ainsi qu'une évaluation des fournisseurs. Il doit pouvoir prouver que chaque consommables est en quantité suffisante et maintenue en bon état. Il doit pouvoir prouver que chaque consommable fabriqué répond aux exigences du service utilisateur.	Permet de prouver qu'il a pris des dispositions propre à assure la qualité des consommable et service critiques. Permet de prouver qu'il maitrise au tant que nécessaire, la gestion de ses consommables. Permet de prouver qu'il fabriquées consommables selon un processus pré établi et en assurant de leur qualité.
.6 : MANIPULATION DES OBJET SOUMIS A ESSAI >prescription technique manutention des objets d'essai et d'étalonnage, réception des échantillons	Le laboratoire doit définir l'état attendu à la réception, enregistrer et identifier correctement les échantillons à analyser.	Permet de prouver qu'il maitrise l'arrivée des prélèvements.

>prescription techniques, manutention des objets d'essai et d'étalonnage, conservation des échantillons	Il doit s'assurer que les précautions ont été prévue, formalisées et appliquées afin de préserver les échantillon contre une dégradation préjudiciable a la fiabilité des analyses et d' éviter toute contamination interne ou externe au laboratoire.	Permet de prouver qu'il a pris des mesures pour assurer la conservation des échantillons.
>prescription technique, manutention des objets d'essai et d'étalonnage, logigramme de traitement	Il doit pouvoir prouver qu'il a repéré les étapes du traitement des produit à analyser et qu'il a pris des mesure préventive afin d'assurer la fiabilité de ce traitement.	Permet de prouver, qu'il connait et maitrise le processus du traitement des prélèvements.
.7 : LE PROCESSUS ANALYTIQUE >prescription relative au management, revues des demandes, appel d'offre et contrats >Prescription relative au management, sous-traitance des essais	Le laboratoire doit identifier le besoin de son client, le traduire en termes d'analyse et s'assurer que le laboratoire est capable de le réaliser. Il doit en cas de sous-traitance d' un essai accrédité s' assurer de l' aptitude du laboratoire sous-traitant à respecter les normes ISO 17 025 , avoir l' accord préalable de son client et afficher clairement dans le rapport d' essai les analyses sous-traités.	Permet de prouver qu'il a des dispositions propres à assurer que le besoin des clients est satisfait et qu'il en garde en trace. Permet de prouver qu'il à pris des dispositions propres à assurer la qualité du laboratoire sous-traitant et que le client est informé et d' accord.

>Prescription technique, méthode d'essai, généralité >Prescription technique, assurer la qualité de résultat d'analyse et sécurisation >Prescription technique, l'échantillonnage >Prescription technique, rapport sur les résultats	Le laboratoire doit prouver que chaque analyse est réalisée selon un protocole écrit, reconnu et mis à disposition des opérateurs. Il doit pouvoir prouver que chaque étape de l'analyse était conçue pour limiter au maximum le risque d'erreur et qu'un processus de contrôle est en place. Il doit disposer d'un plan d'échantillonnage le cas échéant. Il doit émettre un rapport relatant le résultat des analyses et dont le contenu est strictement défini	Permet de prouver que le laboratoire a formalisé les méthodes employé pour son activité analytique. Permet de prouver pour qu'il maîtrise la manipulation des données. Permet de prouver qu'il maîtrise l'échantillonnage. Permet de prouver qu'il contrôle les résultats des analyses.
.8 : AUTACONTROLE Prescription technique, assurer la qualité des résultats d'analyses, types possible de contrôle	Le laboratoire doit pouvoir prouver qu'il contrôle lui-même la qualité des prestations d'analyses.	Il permet de prouver qu'il contrôle les résultats des analyses.
.9 : LA DOCUMENTATION QUALITE >Prescription relative au management, système qualité, architecture documentaire	Le laboratoire doit avoir formalisé son mode de fonctionnement au travers de politique, système, programmes, procédure et instruction.	Permet de prouver qu'il a un fonctionnement basé sur l'écrit propre à donner confiance et qu'il gère la documentation qualité selon un schéma rigoureux.
>Prescription relative au management système qualité : type documentaire, la manuelle qualité	Il peut posséder une manuelle qualité d'écrivant son fonctionnement générale et incluant la déclaration de politique qualité.	Permet de montrer qu'il a un fonctionnement général basé sur l'écrit propre à donner la confiance nécessaire interne et externe.

>Prescription relative management système qualité : type documentaire, les plans qualités >prescription relative au management système qualité : type documentaire, les procédures >Prescription relative au management des systèmes qualités : type documentaire, les enregistrements	Il peut posséder des plans qualité décrivant son fonctionnement spécifique dans un domaine technique ou général. Il doit posséder des procédures décrivant son fonctionnement dans un domaine technique ou général chaque fois que la norme le demande explicitement Il doit produire les enregistrements qui garde la trace de l'exécution de la procédure par les personnes habilités ainsi que les traces des différents phases de travail et leur environnement (personnel, matériel, locaux, consommables ...) de façon à pouvoir potentiellement reproduire l'analyse.	Permet de monter qu'il a un fonctionnement spécifique basé sur l'écrit propre à donner la confiance nécessaire interne et externe. Permet de prouver qu'il a formalisé son fonctionnement et a prévu les modèles des traces conservés. Permet de prouver qu'il conserve la trace des analyses selon les procédures.
>Prescription relative au management système qualité : gestion documentaire	Il doit pouvoir identifier les prescriptions qui sont applicable.	Permet d'approuver qu' il a pris des dispositions propres à assurer que les documents qualité sont diffusés à ce qui doivent les appliques et retirer aussitôt qu' il ne sont plus applicable.

.10 : LES RETOURS D'INFORMATION	Un laboratoire doit expliciter ce qu'il fait quand il reçoit une réclamation.	Permet de prouver qu'il a pris des dispositions propres à renouer la confiance avec son client qu'il a exprimé son insatisfaction.
>prescription relative au management réclamation		
>Prescription relative au management : action préventive	Il doit expliciter ce qu'il fait quand il prévoit la possibilité d'un travail non conforme concernant une analyse.	Permet de prouver qu'il a pris la disposition propre à assurer le non apparition d'un travail non conforme.
> Prescription relative au management : action corrective	Il doit expliciter ce qu'il constate, un travail, non conforme concernant une analyse et pouvant se reproduire.	Permet de prouver qu'il a pris la disposition propre à assurer le non répétition d'un travail non conforme.
> prescription relative au management : maitrise des travaux non conformes.	Il doit expliciter ce qu'il fait quand il constate un travail non conforme à l'analyse	Permet de prouver qu'il a pris la disposition propre à assurer la qualité en cas de découverte d'un travail non conforme.

> prescription relative au management : audit interne et revenue	Il doit réaliser des audit concernant la totalité de son activité accrédité afin de s'assurer de la conformité' de l'application des mesures ainsi que leur efficacité.	Permet de prouver qu'il a pris la disposition propre à assurer la surveillance de l'application du système qualité et efficacité.
--	--	--

II. Les organismes accréditeurs

Le rôle principal des organisations d'accréditation est d'organiser et de garantir l'harmonisation des pratiques. Il leur arrive aussi de participer à des activités connexes comme l'aide technique à la mise en place d'organismes d'accréditation dans les pays en voie de développement.

L'harmonisation des pratiques d'accréditation passe par la rédaction de guides d'application et d'interprétation des normes et l'organisation des évaluations par les pairs sur lesquelles reposent les **accords de reconnaissance multilatéraux** qui sont présentés par ailleurs. On distingue les organisations mondiales et les organisations dites régionales tels que :

A. COFRAC

En 1994, le COFRAC a été créé en France pour avoir un système « euro compatibilité », conforme au pratique Européenne et internationale en matière d'accréditation des opérateurs de l'attestation de la conformité, destiné à favoriser la reconnaissance mutuelle des prestations réalisés par les organismes accrédités (organismes certificateurs). La mission du COFRAC est de vérifier et d'attester que les organismes certificateurs sont compétents et impartiaux, obtenir au niveau internationale l'acceptation de leur prestation et la reconnaissance des compétences des laboratoires, organismes d'inspection et de certification ^[6]

B. SADCAS

Le programme d'accréditation des organismes d'inspections (IBAP) de SADCAS a été établi en Juin 2010. L'IBAP est exploité conformément a la norme ISO/CEI 17011 : Evaluation de la conformité – Exigences générales pour les organismes d'accréditation procédant à l'accréditation des organismes d'évaluation de la conformité. Les programme d'inspection qui veulent être à l'IBAP de SADCAS doivent se conformer à la norme international ISO/CEI 17020 : critère généraux pour le fonctionnement de différent types d'organisme procédant à l'inspection et au document ILAC/IAF A₄ : Lignes directrices relatives à l'application de la norme ISO/CEI 17020. ^[7]

C. **MAURITAS** (Île Maurice Accréditation Service)

Le MAURITAS est le seul organisme chargé de l'accréditation au niveau national à l'Île Maurice. Le service d'accréditation a été mis en place par une loi de 1998 comme un département au sein du Ministère en charge de l'Industrie et du Commerce, service pour l'accréditation de calibrage et de laboratoires, de l'inspection et de la certification.

MAURITAS est responsable de l'accréditation d'organisme à la certification ISO/IEC 17021. Evaluation de la Conformité--Exigences pour tous organismes qui fournissent audit et certification de systèmes de gestion des laboratoires (test et calibrage) à ISO/IEC 17025 Exigences générales pour la compétence de tester les laboratoires de calibrage et les laboratoires médicaux selon ISO 15189. Les corps de l'inspection sont accrédités à ISO/IEC 17020. Les certificats MAURITAS sont une reconnaissance qu'une organisation est compétente pour exécuter des tâches spécifiques. ^[8]

Chapitre II: Démarche qualité pour un laboratoire

Conduire une démarche qualité en laboratoire est indispensable car un laboratoire est également une entreprise.

Il est soumis à la loi du marché et doit faire face à la concurrence car comme partout ailleurs, le client choisira le produit ou service le plus adapté à son besoin.

La démarche qualité en laboratoire doit lui permettre de garantir la qualité des essais, analyse ou étalonnage qu'il réalise et ce bien évidemment, en parfaite adéquation avec les besoins de ces clients.

La reconnaissance et la prospérité des laboratoires passent donc aussi par l'incontournable « management de la qualité et possible de la qualité »

I. Les différents types de Norme

La norme est un document, établi par consensus et approuvé par un organisme reconnu, qui fournit pour des usages communs et répétés, des règles, des lignes directrices ou des caractéristiques, pour des activités ou leur résultats, garantissant un niveau d'ordre optimal dans un contexte donné » (extrait de la norme NF EN 45020 de 2007 « vocabulaire de la normalisation ». La norme doit être distinguée des documents normatifs à caractère informatif (guide d'application, fascicule de documentation) ou faisant état d'accords spécifiques à un groupe ou à un métier (accord, référentiel de bonnes pratique), tel que :

A. AFNOR

L'Association Française des NORMes ou AFNOR s'occupe de tout problème relatif aux normes.

En déployant une démarche qualité selon l'ISO 9001, ISO 17025 au sein du laboratoire, afin d'obtenir la qualité dans les services il faut :

- ✓ Identifier précisément le besoin réel
- ✓ Analyser et détailler la situation
- ✓ Proposer une analyse sur mesure prenant en compte toute contrainte et spécificité
- ✓ Accompagner pas à pas tout au long de l'analyse

Une démarche qualité en laboratoire peut être conduite avec entre autre, l'objectif d'obtenir une reconnaissance « officielle ». Dans le domaine de la qualité en laboratoire, les principales sont la certification.

B. ISO17025

Publié en Décembre 1999 en Anglais et en Français en ISO (Organisation Internationale de Normalisation), elle sera prochainement adoptée par Beltest pour l'accréditation des laboratoires d'essais. Cette norme a fait l'objet d'un travail de concertation entre l'organisation Internationale de Normalisation (ISO) et la Commission Electrotechnique Internationale (IEC). Elle a été adoptée et publiée par la Comité Européenne de Normalisation (CEN) en mars 2000 comme norme européenne. Elle remplace le GUIDE ISO/CEI 25 1990 et la norme EN 45001 de 1989.

La norme ISO 17025 contient toutes les exigences que doivent satisfaire les laboratoires d'essais et d'étalonnages s'ils entendent apporter la preuve qu'ils gèrent un système qualité, sont techniquement compétents et sont capable de produire des résultats techniquement valables. Elle est tout à fait compatible avec les normes ISO 9001 et ISO 9002 traitant du système de management de la qualité.

L'ISO permet ainsi d'établir un consensus sur des solutions répondant aux exigences du monde économique et aux besoins plus généraux de la société. C'est en effet organisation non gouvernementale qui jette un pont entre le secteur public et le secteur privé. Bon nombre de ses instituts membre font en effet partie de la structure gouvernementale de leur pays ou sont mandatés par leur gouvernement et d'autre organisme membre sont issues exclusivement du secteur privé et ont été établit par des partenariats d'association industrielle au niveau nationale.

C. NORME EUROPEENE :

Les normes produites par le Comité européen de normalisation sont reconnaissables à leur préfixe **EN**. Elles sont obligatoirement reprises à l'identique dans les collections des membres nationaux du CEN, qui les diffusent en tant que normes nationales. Par exemple, une norme européenne **EN XXXXX** sera intégrée dans la collection AFNOR (l'organisme français de normalisation) et diffusée en France sous la référence **NF EN XXXXX**.

Dans certains cas, les normes européennes sont utilisées dans le cadre des directives européennes dites« Directives nouvelle approche », qui s'accompagnent d'un mandat de normalisation délivré au CEN par la Commission européenne. Ces directives énoncent des exigences essentielles auxquelles les produits doivent obligatoirement satisfaire pour être mis sur le marché. Or, si un produit est démontré conforme à certaines normes européennes (appelées « normes harmonisées »), il est automatiquement réputé conforme aux exigences essentielles contenues dans les directives en question.

Les normes harmonisées sont citées au JOUE, qui indique à quelle directive chaque norme permet de se conformer.

Ce procédé de référence aux normes évite un surcroît de réglementation et ne bride pas l'innovation technologique. En effet, à l'instar des normes nationales et internationales, les normes européennes font l'objet d'un examen systématique (tous les 3 à 5 ans) à l'issue duquel elles sont maintenues, retirées de la collection, ou mises à jour. Les moyens de conformité à

une directive européenne peuvent donc être perfectionnés en fonction des progrès technologiques, sans toutefois que la directive elle-même doive être modifiée

II. Principales techniques analytiques suivant les

Normes :

Les principales techniques analytiques des eaux peuvent être rassemblées dans un tableau suivant des normes bien définies.

TABLEAU N°2

PARAMETRE	AFNOR	EN /ISO	Technique d'analyse	Limite de détection
COULEUR	90-034	7887	Examen et mesure	5mg/l Co pt
TURBIDITE	90-033	7027	Néphélométrie	0.1 NTU
CONDUCTIVITE	90-031	27888/7888	Conductimètre	
CHLORURE Cl-	90-014	9297	Volumétrie par précipitation avec Ag NO ₃ $\text{Ag} + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{Ag Cl (blanc)}$	
SILICIUM	90-136		Absorption Atomique (AAS)	
NO ₃	90-012		Analyse calorimétrique automatisé	
MES	90-105-1 90-105-2		Filtration Certification	2 mg/l 0.5 mg/l
ARCENIQUE	90-026		AAS Analyse calorimétrique	
COLIFORME TOTAUX	90-413 90-414		Annoncement en milieu liquide filtration sur membrane	
DENOMBREMENT DES GERMES TOTAUX				
HYDROCARBURES TOTAUX			Analyse par spectrophotométrie	10µg /l

PARTIE III : MATERIELS ET METHODES

D'ANALYSE DES HYDROCARBURES

Chapitre I : Présentation du lieu d'étude

L'Unité de Recherche en Génie des Procédés et en Génie de l'Environnement (URGPGE) créée en 2001 est une unité de recherche au sein du Laboratoire de Chimie Minérale et de Chimie Appliquée sous-tutelle de la Faculté des Sciences de l'Université d'Antananarivo. Les thèmes de recherche développés sont larges et pluridisciplinaires. Ils s'articulent autour d'un socle solide en chimie et touchent les domaines de l'analyse et de la physico-chimie des polluants organiques et métalliques, la modélisation des réacteurs biologiques pour l'épuration des effluents, les mécanismes fondamentaux des procédés de traitements oxydatifs et séparatifs ainsi que les risques chimiques et microbiologiques liés aux différents usages de l'eau.

Cette unité est dotée d'un laboratoire d'analyses avec des équipements pour former par la recherche les étudiants dans les domaines de l'eau, du traitement des eaux de consommation, de la dépollution des eaux usées urbaines et industrielles, ainsi que dans la gestion durable des ressources en eau, et aussi des bioréacteurs-pilote.

Le Responsable de l'URGPGE est le Pr Pierre Ravelonandro. L'URGPGE est organisée en une équipe de recherches thématiques mais privilégie le fonctionnement par projet favorisant les collaborations.

L'URGPGE a pour objectif la mise en place de projets de recherches pluridisciplinaires tout en veillant à ce que les chercheurs relevant des disciplines concernées continuent à mener des recherches spécifiques de haut niveau pour garantir une qualité des recherches pluridisciplinaires. Il s'applique à développer des recherches spécifiques dans chacun de ces domaines scientifiques en s'imposant des objectifs d'excellence en termes de publications, de coopérations internationales et d'insertion de ses doctorants. La qualité des recherches menées à l'URGPGE est reconnues au niveau national et international, nous participons à de nombreux projets et communiquons dans les différentes communautés scientifiques concernées par nos activités. Les enseignants chercheurs sont très impliqués dans les réseaux

nationaux et internationaux, membres des groupes de recherche (GDR), associations professionnelles.

Chapitre II : Protocole d'analyse des hydrocarbures totaux

Après avoir effectué ces différentes expériences, nous avons pu mettre au point un protocole. Nous allons présenter, dans cette partie, le matériel et les différentes méthodes mise en œuvre pour l'échantillonnage des polluants, l'extraction des HCT, et l'analyse des échantillons.

I. Préparation du matériel

A. Appareil :

Perichrome CPG



Photo n°5 : CPG de l'URGPGE

B. Matériels :

- Agitateur
- Balance
- Fiole de 500ml
- Ampoule à décanter
- Chauffe ballon ou étuve
- Ballon à fond rond
- Soxhlet
- Colonne (burette)
- Coton

C. Réactifs :

- Hexane



Photo n°6 : Hexane

- Acide pur (ou fort, acide sulfurique par exemple)
- Gel de silice (le silicagel absorbe l'huile)



Photo n°7 : Gel de silice (le silicagel absorbe l'huile)

- Sulfate de sodium (sulfate de sodium absorbe l'eau).

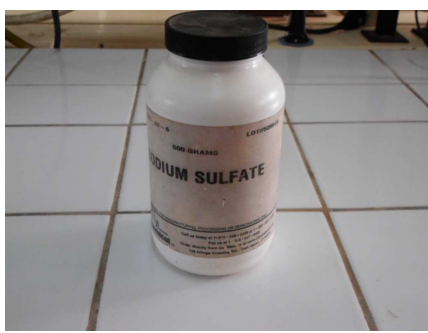
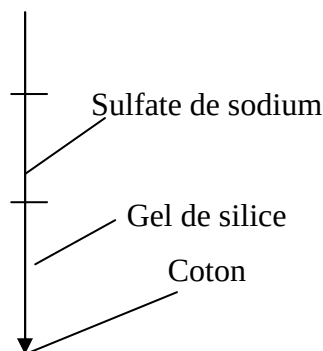


Photo n°8 : Na_2SO_4

II. Extraction et purification de l'échantillon

- Sortir les échantillons du réfrigérateur et les laisser à la température ambiante environ 30 minutes.
- Peser un volume V connu de l'échantillon soit m en mg la masse obtenue
- Verser dans une fiole, ajouter quelque goutte d'acide pur (2 à 3 gouttes pour diminuer le pH de la solution),
- Ajouter ensuite de l'hexane (si V échantillon =250ml, V hexane =180ml, si l'échantillon est claire il faut cette quantité un peu élève d'hexane, ailleurs on diminue la quantité d'hexane)
- Agiter le mélange de 15 à 30 minutes à l'aide d'un agitateur magnétique
- Verser dans un ballon à décanter, de 1l et laisser les phases se séparer pendant 20 minutes
- Prendre la phase aqueuse et ajouter 30 ml d'hexane et agiter manuellement,
- Enlever la phase aqueuse puis recueillir la phase organique sans oublier de laver la paroi par de l'eau distillée,
- Prendre ensuite un flacon stérilisé pour récupérer la phase organique et ajouter 2g de Na_2SO_4 qui va se cristalliser en absorbant l'eau,
- Verser le tout dans un ballon et fixer à la rota-vapor à une température de 60 à 70°C, jusqu'à l'obtention d'une phase organique concentrée de 5 ml,
- Prendre une burette, mettre au fond un coton suivi de 15 ml d'hexane et 20 g de gel de silice puis on agite lentement pour qu'il n'y a pas entré d'air,



- Laver la paroi avec de l'hexane ensuite le retirer de la burette jusqu'au gel de silice,
- Prendre l'hexane extrait du rota-vapor et le verser dans la burette et prendre ensuite un ballon et recueillir la phase,

- Lorsque le silicagel ait pu fixer les autres composés tels que le cétone, l'alcool, on le ramène au rota- vapor jusqu'à ce qu'on obtient 1ml,
- On met l'hydrocarbure concentré dans un flacon.



Photo n°9 : Échantillon Photo n°10 : Ampoule à décanté Photo n°11 : Soxhlet



Photo n°12 : Rota-vapor

III. Dosage

La chromatographie utilisée en analyse de l'eau sert pour l'identification et dosage des matières organiques.

C'est une méthode de séparation physique utilisant une colonne capillaire avec son pouvoir de résolution inégale et avec une disponibilité de son détecteur.

Une chromatographie comporte 3 parties :

- Un injecteur
- Une colonne de séparation ou colonne capillaire
- Un détecteur

On introduit l'échantillon à analyser au moyen d'une micro seringue par l'injecteur. La séparation des molécules s'effectue dans la colonne par l'adsorption sélective en fonction d'un gradient de température ou de concentration d'éluant. À la sortie de la colonne chromatographie les composés séparés passent successivement dans un détecteur pour

donner un signal dont l'intensité est proportionnel à la concentration. Elle permet d'avoir une analyse quantitative. On a comme détecteur un détecteur à ionisation à flamme



Micro-seringue



réglage du CPG



Lecture du résultat

IV. Mesure :

Standard ;

S_{std} : surface du standard (1010 par exemple)

C_{std} : concentration du standard (30,40 mg par exemple)

Avec $S_{std} = S_{std}(1) + S_{std}(2) + S_{std}(3) + S_{std}(4) + \dots + S_{std}(n)$; Somme de tous les pics.

NB : Soit C_{10} ; $C_{10} = 30,40 \text{ mg}/\mu\text{L}$, $C_{std} \times V_{inj} = C_{C10} = 30,40 \text{ mg}/\mu\text{L} \rightarrow S_{std}$

$V_{ech} = 1 \text{ mL} \rightarrow 1\mu\text{L} \rightarrow S_{ech}$

$30,40 \text{ mg}/\mu\text{L} \rightarrow S_{std}$

$C_{ech} \leftarrow S_{ech}$

$$m_{ech} = C_{ech} = \frac{\sum C_{std} \times \sum S_{ech}}{\sum S_{std}} \times 100 \times$$

Avec : x le taux de récupération

Echantillon :

S_{ech} : Surface de l'échantillon soit a

C_{ech} : Concentration de l'échantillon soit x

Relation :

$$S_{std} \rightarrow C_{std}$$

$$S_{ech} \rightarrow C_{ech}$$

$$C_{ech} = \frac{C_{std} \times S_{ech}}{S_{std}}$$

A. Présentation du résultat

TABLEAU N°3

Résultats d'analyse des HCT à proximité de la zone de prélèvement

Paramètres	Unité	Eau à la sortie zone A	Echantillon d'eau étudiée			VMA
			10m en amont du point de déversement zone A	10m en aval du point de déversement zone A	10m en aval du point de déversement zone B	
pH		6,92	7,51	7,47	8,13	6,0-9,0
DBO ₅	mg/L	15,012	11,47	11,81	25,63	50
DCO	mg/L	36,72	24,15	25,53	64,26	150
Huiles et graisses	mg/Kg	9,26	8,43	8,21	50,91	10
HCT	mg/L	7,72	6,67	6,84	37,11	10
Plomb	mg/L	0	0	0	0	0,2
Zinc	mg/L	0	0	0	0	0,5
Manganèse	mg/L	1,51	1,63	1,37	2,58	5

TABLEAU N°4

Paramètres	Unité	EAU DES POINTS DE DEVERSEMENT			VMA
		Point A	Point B	Point C	
pH		7 ,51	7,47	8,13	6,0-9,0
DBO ₅	mg/L	11 ,47	11,81	25,63	50
DCO	mg/L	24,15	25,53	64,26	150
Huiles et graisses	mg/L	8,43	8,21	50,51	-
HCT	mg/L	6,67	6,84	37,11	10
Plomb	mg/L	0	0	0	0,2
Zinc	mg/L	0	0	0	0,5
Manganèse	mg/L	1,63	1,37	2,58	5

B. Interprétation des résultats :

Ces tableaux nous montrent que certaines valeurs sont au dessus de la norme environnementale prescrite. Cela ne devrait pas dépasser 10mg/L, pourtant dans certaines zones, la concentration en hydrocarbures est au delà de 37 mg/L. Cela montre donc la contamination des eaux de la zone de prélèvement par les hydrocarbures.

CONCLUSION ET PERSPECTIVES

Les hydrocarbures totaux font partie de la famille des polluants organique persistant. Il est indispensable de connaitre leur concentration dans l'eau pour déterminer l'exposition de l'organisme vivant et procéder à une évaluation des risques environnementaux et sanitaires. Pour quantifier les hydrocarbures totaux dans l'eau un protocole analytique a été mise en œuvre selon la norme.

Durant ce stage, nous avons pu développer un protocole pour l'analyse des HCT dans l'eau. Ce protocole repose sur l'extraction de l'échantillon d'eau à l'aide d'un agent d'extraction (hexane) suivie d'une purification avec le Na_2SO_4 pour éliminer les substances autre que l'hydrocarbure. L'extrait est ensuite concentré et l'analyse est réalisée par la chromatographie en phase gazeuse couplée à un détecteur à ionisation de flamme.

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

ANNEXE

MBE MT 01-1 V1

EAUX : TECHNIQUES DE PRELEVEMENT ET TRANSPORT DES ECHANTILLONS

Mise en service de la première version :

Mise en application de cette version :

Rédaction : BOCA. J Visa : Date :

Vérification technique : BLETTNER. C Visa : Date :

Vérification qualité : HILLARD, M Visa : Date :

Approbation : WEBER. B Visa : Date :

Nature de la modification :

Personnes ayant lu et compris le document :

[illegible]

Remarques :

Diffusion du document

[illegible]

1- OBJET ET DOMAINE D'APPLICATION

Le présent document a pour objet de décrire les modes opératoires de prélèvement de l'eau en vue de l'analyse microbiologique ainsi que le transport, la manipulation et la conservation des échantillons avant le début de l'analyse.

2- REFERENCES

- Norme Européenne NF EN ISO 19458 Novembre 2006
" Qualité de l'eau – Echantillonnage pour analyse microbiologique ".
- Norme Européenne NF EN ISO/CEI 17025 Septembre 2005
"Exigences générales concernant la compétence des laboratoires d'étalonnages et d'essais".
- Document 1006 COFRAC
"Recommandations et exigences relatives au prélèvement de l'eau applicables dans le cadre des programmes 100-1 et 100-2"

3- DOCUMENTS ASSOCIES

- MB PS 04 F2 : Fiche de demande d'analyse d'eaux.

4- DEFINITION

Prélèvement : acte qui consiste à obtenir l'échantillon.

Echantillon : volume global d'eau représentatif de l'eau à contrôler, prélevé en un endroit défini selon des modalités définies et destiné à la réalisation d'analyses.

Fiche de prélèvement : document renseigné par le préleveur pour assurer la traçabilité complète des conditions de prélèvement.

Flambage : action consistant à porter le matériau d'un point de prélèvement à une température élevée à l'aide d'une flamme afin d'assurer sa désinfection.

5- ORGANISATION

5-1 Matériel

- Désinfectant (éthanol).
- Désinfectant pour les mains + papier essuie-mains.
- Chalumeau à gaz avec recharges.
- Briquet.
- Marqueurs, stylos, étiquettes.
- Clés à molette.
- Glacière avec blocs réfrigérants.
- Thermomètre.
- Porte flacon lesté (perche).
- Flacons stériles avec thiosulfate de sodium (cf 5-3).

5-2 Point de prélèvement

Il doit être identifié avec précision. Il convient d'éviter les points de prélèvements pour lesquels les conditions ne sont pas stables afin de réaliser un échantillonnage le plus homogène et représentatif possible du site de prélèvement.

5-3 Techniques de prélèvements

Flaconnage utilisé

Type d'eau	<i>Eaux potables</i>			Eaux de piscine	Eaux de baignade
	Eaux de réseau	Eaux embouteillées / Conteneurs	Eaux de surface		
Type de flacon	Flacon 500 ml stérile + thiosulfate de sodium	Flacon 1L stérile + thiosulfate de sodium	Flacon 500 ml emballé stérile + thiosulfate de sodium	Flacon de 500 ml emballé stérile + thiosulfate de sodium	Flacon de 500 ml emballé stérile + thiosulfate de sodium

Pour information :

La masse théorique de thiosulfate de sodium (anhydre) nécessaire pour neutraliser 1 mg de chlore est de 7,1mg. En conséquence, on ajoute 0,1ml d'une solution de thiosulfate de sodium pentahydraté pour chaque 100ml contenu dans le flacon. Ceci neutralisera au minimum 2mg/l et jusqu'à 5mg/l de chlore libre, en fonction des dynamique de neutralisation, ce qui est suffisant pour la majorité des échantillons. Dans certains cas (pédiluves, traitement contre les légionelles...), les concentrations de chlore peuvent être supérieures, auquel cas un dosage proportionnellement plus élevé de thiosulfate de sodium sera nécessaire.

Le thiosulfate de sodium n'est pas détruit par le passage à l'autoclave ni par la chaleur sèche. Le pH de la solution doit être neutre (un pH bas peut entraîner une décomposition).

Prélèvement à un robinet pour différents objectifs

Type d'eau	Retirer accessoires et inserts	Désinfecter	Rincer
Eau dans le réseau principal	OUI	OUI	OUI
Eau telle qu'elle parvient au robinet	OUI	OUI	NON (minimal)*
Eau telle qu'elle est consommée	NON	NON	NON
* : rincer brièvement, uniquement pour annuler les effets de la désinfection du robinet.			

5-3-1. Eaux potables

5-3-1-1. Eaux de réseau

- Démonter les éventuels inserts et accessoires (mousseur...) présents sur le robinet.
- Laisser couler une quantité suffisante d'eau afin d'éliminer le volume mort non représentatif.
- Stériliser à la flamme ou à l'aide d'un désinfectant approprié.
- Refroidir ou rincer le robinet en laissant couler un volume suffisant.
- Remplir un flacon de 500ml stérile contenant du thiosulfate de sodium en laissant

un volume d'air dans le flacon pour permettre une agitation correcte avant l'analyse.

- Inscrire sur le flacon et sur la fiche MB PS 04 F2 (*Fiche de demande d'analyse d'eaux*) toutes les informations concernant le prélèvement (site, lieu, date, heure, éventuels problèmes rencontrés...).

5-3-1-2. Eaux embouteillées, conteneurs

Procéder comme pour les eaux de réseau en prélevant un volume plus important : utiliser des flacons stériles de 1L contenant du thiosulfate de sodium.

5-3-1-3. Eaux de surface

- Se désinfecter les mains.
- Sortir le flacon stérile contenant du thiosulfate de sodium de son emballage et le plonger à l'horizontale (pour éviter le déversement du thiosulfate). Le redresser jusqu'à ce que le volume d'eau recueilli soit suffisant tout en gardant un volume d'air dans le flacon (goulot) pour permettre une agitation correcte avant l'analyse.
- Inscrire sur le flacon et sur la fiche MB PS 04 F2 (*Fiche de demande d'analyse d'eaux*) toutes les informations concernant le prélèvement (site, lieu, date, heure, éventuels problèmes rencontrés...).

NB : Si le point de prélèvement n'est pas accessible, utiliser un porte flacon stérilisé au préalable.

5-3-2. Eaux de piscine

- Se désinfecter les mains.
- Sortir le flacon stérile contenant du thiosulfate de sodium de son emballage et le plonger à l'horizontale (pour éviter le déversement du thiosulfate) entre -10 et -30cm. Le redresser jusqu'à ce que le volume d'eau recueilli soit suffisant tout en gardant un volume d'air dans le flacon pour permettre une agitation correcte avant l'analyse.
- Inscrire sur le flacon et sur la fiche MB PS 04 F2 (*Fiche de demande d'analyse d'eaux*) toutes les informations concernant le prélèvement (site, lieu, date, heure, éventuels problèmes rencontrés...).

5-3-3. Eaux de baignade

- Se désinfecter les mains.
- Sortir le flacon stérile contenant du thiosulfate de sodium de son emballage et le plonger tête en bas entre -20 et -30cm dans ou une colonne d'eau profonde de 1m à 1,5m. Le remplir en tournant sur le côté puis vers le haut pour éviter toutes contaminations tout en gardant un volume d'air dans le flacon pour permettre une agitation correcte avant l'analyse.
- Inscrire sur le flacon et sur la fiche MB PS 04 F2 : (*Fiche de demande d'analyse d'eaux*) toutes les informations concernant le prélèvement (site, lieu, date, heure, éventuels problèmes rencontrés...).

5-4 Transport et conservation

5-4-1. Transport

Le prélèvement ainsi réalisé doit être acheminé au laboratoire dans les plus brefs délais. Pour les eaux potables, il convient dans l'idéal de commencer l'analyse le jour même.

Durant le transport, les échantillons sont conservés dans une enceinte réfrigérée avec blocs réfrigérants et à l'abri des rayonnements solaires.

Il est recommandé de séparer les échantillons chauds des échantillons froids.

Ne pas mettre de blocs réfrigérants en contact direct avec l'échantillon, car cela pourrait entraîner sa congélation. La formation de glace peut entraîner la mort de la majorité des cellules. Seuls les échantillons destinés à l'analyse des virus peuvent être conservés à -70°C.

NB : Pour les échantillons transportés pendant une durée supérieure à 8h, il est nécessaire de surveiller et d'enregistrer la température.

5-4-2 Conservation

Le tableau ci-après, tiré de la norme NF EN ISO 19458 :2006, propose des durées et des températures de conservation acceptables pour les échantillons d'eau du prélèvement à l'analyse. Des critères spécifiques à appliquer ont été déterminés par le laboratoire dans chaque méthode technique.

	Durée maximale de conservation d'échantillon (h) y compris le transport		Température de conservation de l'eau °C		Observation ^a
	R	A	R	A	
Généralités					
Micro-organismes cultivables (à 22 °C, 30 °C ou 36 °C)	8	12	5 ± 3		
Indicateurs fécaux, bactéries (forme végétative)					
<i>E. coli</i> (et bactéries coliformes)	12	18	5 ± 3		
Entérocoques	12	18	5 ± 3		
<i>Clostridium perfringens</i> (cellules végétatives)	12	18	5 ± 3		
Spores					
Spores de bactéries sulfite-réductrices (<i>Clostridium</i> spp.)	24	72	5 ± 3		Mortalité observée dans les eaux brutes après 24 h
Virus					
Bactériophages	48	72	5 ± 3		
Agents pathogènes d'origine fécale					
<i>Salmonella</i> spp. et autres	12	18	5 ± 3		
<i>Enterobacteriaceae</i>	48	72	5 ± 3		
Entérovirus	1 mois		-70		
Oocystes de <i>Cryptosporidium</i>	24	96	5 ± 3	-20 ambiant e	
Kystes de <i>Giardia</i>	24	96	5 ± 3		
Autres micro-organismes					
Amibes	24	96	5 ± 3		
<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	8	12	ambiante	5 ± 3 ambiant e	
<i>Legionella</i> spp.	24		5 ± 3		
		48	5 ± 3		
Cyanobactéries	48	72	5 ± 3		La lyse survient parfois en quelques heures
<i>Campylobacter (thermophilic spp.)</i>	24		3 ± 2		Sensible à l'oxygène
Bactéries totales en épifluorescence	1 an		ambiante		Échantillon à stabiliser dans une fiole exempte de poussière, + formaldéhyde (concentration finale 3 %) dans l'obscurité
Œufs d'helminthes	48	72	5 ± 3		
		1 semaine	5 ± 3		Échantillon stabilisé à pH = 2

^a Voir les Références [1], [2], [4], [5], [6], [7], [8], [9], [11], [15] de la Bibliographie.

Arrivées aux laboratoire et dans l'attente d'analyses, les eaux sont conservées au réfrigérateur à $5^{\circ}\text{C} \pm 3^{\circ}\text{C}$.

Après analyse, l'échantillon est conservé au réfrigérateur $5^{\circ}\text{C} \pm 3^{\circ}\text{C}$ pendant une semaine et en tout cas jusqu'au rendu des résultat d'analyse.

6- CLASSEMENT ET ARCHIVAGE

Cette MT est archivée selon la PG 12.
Les documents associés selon la PG 12.

BIBLIOGRAPHIE

Référence :

[2] : Un point sur les ressources en hydrocarbures ([http:// www. ifpenergiesnouvelles. fr/ content/ download/ 69134/ 1492238/ version/ 2/ file/](http://www.ifpenergiesnouvelles.fr/content/download/69134/1492238/version/2/file/)

Panorama2010_11-VF_Produits-pétroliers. les liquides pétroliers; notes de synthèse, rédigées par des experts d'IFP.

Énergies nouvelles, 2010.

[3] : Un point sur les ressources en hydrocarbures ([http:// www. ifpenergiesnouvelles. fr/ content/ download/ 69135/ 1492244/ version/ 2/ file/](http://www.ifpenergiesnouvelles.fr/content/download/69135/1492244/version/2/file/)

Panorama2010_12-VF Ressources-gaz-naturel. Le gaz naturel ; notes de synthèse, rédigées par des experts d'IFP Énergies nouvelles 2010.

[4] :ViallyR, Maisonnier G et Rouaud T (2013), Hydrocarbures de roche-mère - État des lieux - IFP Énergies nouvelles, IEP / Rapport IFPEN 62

INSA de Rouen : Laboratoire de chimie analytique UV ANA2

Normes :

[6] : 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.

WEBOGRAPHIE

[1]: unicef Madagascar www.madagate.com.

[5] : Hydrocarbure Source: <http://fr.wikipedia.org/w/index.php>

TABLE DES MATIERES

	Pages
INTRODUCTION.....	1
PARTIE I : SYNTHESES BIBLIOGRAPHIQUES	2
Chapitre I : Les hydrocarbures.....	2
IV. Définition.....	2
V. Classification.....	2
E. Selon la nature.....	2
F. Selon la provenance.....	3
G. Formules brutes.....	4
H. Propriétés.....	4
VI. Impact des hydrocarbures sur la nature.....	4
C. Sur l'environnement.....	4
D. Sur l'homme	5
Chapitre II : Etude sur l'analyse des hydrocarbures.....	7
J. Les mesures des hydrocarbures totaux	7
D. Dosage par spectrophotométrie IR.....	7
E. Dosage par chromatographie en phase gazeuse.....	7
F. Dosage par HPLC :.....	7
PARTIE II : ACCREDITATION ET NORME.....	11
Chapitre I: Généralités.....	11

II- Définition.....	11
III. Les organismes accréditeurs.....	21
D. COFRAC.....	21
E. SADCAS.....	21
F. MAURITAS (Île Maurice Accréditation Service).....	22
Chapitre II: Démarche qualité pour un laboratoire.....	22
III. Les différents types de Norme.....	23
D. AFNOR.....	23
E. ISO/17025.....	23
F. NORME EUROPEENE	23
IV. Principales techniques analytiques suivant les Normes :.....	25
PARTIE III : MATERIELS ET METHODES D'ANALYSE DES HYDROCARBURES.....	26
Chapitre I : Présentation du lieu d'étude.....	26
Chapitre II : Protocole d'analyse des hydrocarbures totaux.....	27
V. Préparation du matériel.....	27
D. Appareil	27
E. Matériels	27
F. Réactifs	28
VI. Extraction et purification de l'échantillon	28
VII. Dosage	30

VIII. Mesure	31
C. Présentation du résultat.....	32
D. Interprétation des résultats	33
CONCLUSION ET PERSPECTIVES	34

Mémoire présenté par : Mademoiselle FIDIVOLOLONA Mioratantely Haingonirina et

Mademoiselle RANDRIANANDRASANA Mirana Holisoa

Titre : NORMES ET ACCREDITATION : ETUDE DE LA TRACABILITE DE L'ANALYSE
DES HYDROCARBURES TOTAUX

RESUME :

Un laboratoire accrédité est un laboratoire reconnu pour ses compétences et ses résultats incontestables, fiables et confiants. Ce travail consiste à inciter et à encourager les responsables de l'URGPGE de se préparer aux procédures d'accréditation suivant les normes prescrites.

Dans le cadre de notre étude, nous avons choisi la ligne directrice de QUEBEC CANADA MA.400-HYD.1.1 pour réaliser une étude de la traçabilité sur l'analyse des hydrocarbures. La méthode utilisée repose sur une analyse par chromatographie en phase gazeuse (CPG) avec l'hexane comme solvant d'extraction. Nos résultats montrent que la concentration en hydrocarbures est au delà de 37 mg/L. Toutefois, cela ne devrait pas dépasser 10mg/L. Les eaux de notre zone de prélèvement sont contaminées.

Mots clés : CPG, hydrocarbures totaux, eau, protocole, norme, accréditation.

ABSTRACT:

An accredited laboratory is a laboratory recognized for its expertise, its incontestable, reliable and confident results. This work consists in inciting and to encourage the persons responsible of the URGPE to get ready to the procedures of accreditation according to the prescribed norms.

In the setting of our survey, we chose the leading line of QUEBEC CANADA MA.400-HYD.1.1 to achieve a survey of the traceability on the analysis of the hydrocarbons. The used method rests on an analysis by chromatography in phase gases (CPG) with the hexane as solvent of extraction. Our results show that the concentration in hydrocarbons is however beyond 37 mg/L, it should not pass 10mg/L. The waters of our withdrawal zone are contaminated.

Keywords: CPG, total hydrocarbons, water, protocol, norm, accreditation.