

Validation d'une méthode automatisée de titration de l'alcalimétrie complète dans l'eau douce

Jérôme Lazzarotto¹

Résumé : *Le titre alcalimétrique complet (TAC) d'une eau est la mesure du pouvoir alcalin de la solution. Le TAC est principalement expliqué par le pH et la concentration en ions carbonate. Cette titration est effectuée de manière automatisée à l'unité mixte de recherche CARTEL de l'Inra de Thonon-les-Bains*

Cette méthode a été validée avec un profil d'exactitude afin de comparer les besoins des études utilisant cette mesure avec ses caractéristiques.

Cet article décrit le plan d'expérience choisi pour cette validation ainsi que les résultats.

Mots clés : limnologie, hydrologie, titre alcalimétrique complet, carbonate, validation, profil d'exactitude

Introduction

L'unité mixte de recherche CARTEL de l'Inra de Thonon-les-Bains étudie les écosystèmes lacustres et son laboratoire de chimie réalise les analyses des eaux et sédiments lors d'études limnologiques, notamment pour son observatoire de recherche environnemental : ORE Lacs. Depuis plusieurs années, le laboratoire de chimie est engagé dans une démarche qualité selon le Référentiel Inra, et l'un de ses objectifs est que toute méthode utilisée en routine soit validée. La mesure du TAC est effectuée en routine dans l'étude des lacs et des rivières des bassins versants de l'ORE Lacs.

Nous traiterons ici de la validation de la méthode automatisée de titration de l'alcalimétrie complète avec la méthode du profil d'exactitude (Feinberg M., 2010^b- 2010^c).

1. Contexte d'application de la méthode

L'ORE Lacs représente un suivi établi depuis plusieurs dizaines d'années des trois grands lacs alpins (Léman, Annecy et Bourget). Durant ce suivi, les paramètres physico-chimiques de base sont analysés dans les eaux. Le TAC fait partie de ces paramètres.

Dans l'étude d'un écosystème lacustre, la connaissance du TAC est nécessaire pour le calcul de la production primaire. Il estime le carbone inorganique présent pouvant être consommé avec les nutriments lors de la photosynthèse (Lazzarotto J. et Rapin F., 2008). D'autre part, dans un cours d'eau et un lac, le TAC est un des paramètres indiquant la minéralisation d'une eau.

Le TAC n'est pas un polluant, mais le système d'évaluation de la qualité des cours d'eau (SEQ-Eau) indique des seuils de variations pour l'utilisation en production d'eau potable et en tant qu'indicateur de la qualité de l'eau par altération (Seq-EAU, 2003). Ces seuils et les indices d'aptitude correspondants sont décrits dans le **tableau 1**.

¹ UMR0042 CARTEL – Centre alpin de recherche sur les réseaux trophiques des écosystèmes minniques – INRA - F-74200 Thonon-les-bains ☎ 04 50 26 78 21 ✉ lazzarotto@thonon.inra.fr

Tableau 1 : valeurs seuils du TAC selon le SEQ-Eau

| | | | | |
|----------------|--------------------|---------------|---------------------|-------------------------|
| TAC (°f) | 8 à 40 | 5 à 58 | 3 à 75 | 0 à 100 |
| TAC (méq/l) | 1,6 à 8,0 | 1,0 à 11,6 | 0,6 à 15,0 | 0,0 à 20,0 |
| État du milieu | Très bon (bleu) | Bon (vert) | Mauvais (orange) | Très mauvais (rouge) |

2. Matériel et méthode

La mesure de l'alcalinité complète est une titration acide-base. Au laboratoire de l'unité CARTELE, la méthode utilisée est une titration automatique avec mesure du point final déterminé à l'aide de la dérivée seconde du pH en fonction du volume d'acide. Cette méthode est inspirée de la norme NF T90-036 qui utilise une titration manuelle avec indicateur coloré. Le pH est mesuré avec une électrode de verre connectée au titrateur. Le titrateur utilisé est un Metrohm Basic Titrino 794 avec un passeur d'échantillons 730.

La prise d'essai est de 100 ml. La burette a un volume de 20 ml de HCl à 0.1 mol/l. Le TAC est calculé par équivalence de la quantité d'acide ayant réagi avec l'ensemble des espèces alcalines de la solution.

3. Démarche de validation avec le profil d'exactitude

Afin de valider cette méthode, nous avons utilisé la méthode du profil d'exactitude. Cet outil permet de vérifier si une méthode répond aux exigences fixées. En effectuant plusieurs analyses sur plusieurs jours, il détermine les paramètres pris en compte pour la validation de méthode tels que la justesse, la fidélité intermédiaire et les incertitudes.

La mesure du TAC utilise la mesure du pH. La méthode de pH a été validée, l'étalonnage est effectué lors de chaque essai avec des solutions de référence certifiées. La stabilité du système est contrôlée avec une carte de contrôle.

Pour cette validation, nous suivons la démarche de validation décrite par Max Feinberg (2010^b).

3.1 La quantité mesurée

La quantité mesurée est la quantité d'espèces alcalines présentes dans l'eau à analyser. Cette quantité est ramenée au volume de la prise d'essai. Le résultat est exprimé en méq/l.

3.2 Les objectifs de la validation

Le domaine de validation

Les eaux douces des écosystèmes que nous étudions ont un TAC qui varie entre 1 et 5 méq/l. Le volume de la burette permet d'atteindre des valeurs de 20 méq/l.

Afin que le domaine d'utilisation soit compris dans le domaine de validation, nous choisissons un domaine de 0,5 à 10,0 méq/l.

Les limites d'acceptabilité et intervalle de tolérance

Les exigences pour ces analyses sont définies en fonction de leur utilisation dans l'ORE Lacs et d'après les seuils indiqués par le SEQ-Eau. Les écarts entre les valeurs minimales (environ 1 méq/l) sont de l'ordre de 0,5 méq/l et de l'ordre de 4 méq/l pour les valeurs maximales (environ 15 méq/l), soit des variations de 36 à 50 %. La limite d'acceptabilité doit donc être inférieure à 36 % afin de pouvoir discriminer deux valeurs de seuils maximales. La limite d'acceptabilité est donc choisie à 25 %.

Par rapport à la fréquence des échantillonnages et des analyses de l'ORE, il est souhaité que au moins 4 résultats sur 5 soient dans les limites d'acceptabilité, soit 80 % des résultats avec un recouvrement de 25 %.

Ainsi les limites d'acceptabilité (\square) sont de 25 % et l'intervalle de tolérance (\square) est de 80 %.

3.3 Les échantillons de validation

Étant donné que le volume de la prise d'essai est important (100 ml) et qu'un plan d'expérience minimal nécessitera au minimum 27 mesures (avec 3 réplicats à 3 niveaux pendant 3 jours), le volume minimal d'étalon utilisé serait de 2,7 l. Le coût de cette validation serait donc trop élevé si nous utilisons des solutions de référence certifiées, par rapport à l'utilisation de la mesure.

Nous choisissons donc de réaliser des solutions étalons à base de carbonate de sodium et d'hydrogénocarbonate de sodium.

Les échantillons de validation seront donc préparés à partir de poudres séchées puis pesées sur des balances vérifiées, ensuite dissoutes dans des fioles de classe A vérifiées.

3.4 Les essais de validation

Étant donné que la méthode est automatisée et que le domaine est grand, nous choisissons 5 niveaux de TAC dans le domaine de validation. Les 5 niveaux choisis sont : 0,5 ; 1,0 ; 1,5 ; 5,0 et 10,0 méq/l. Afin d'évaluer la répétabilité et la fidélité intermédiaire de cette étape, nous avons réalisé pour chacun de ces niveaux 3 réplicats et cela pendant 5 jours, soit 15 mesures par niveaux, soit 75 mesures au total.

3.5 L'étalonnage

La détermination du TAC est une méthode directe qui ne nécessite pas d'étalonnage.

4. Résultats

Les résultats des essais de validation sont insérés dans le fichier Excel (https://intranet.inra.fr/mission_qualite/acces_thematiques/formations_et_ecoles/ecole_des_tech_niques_validation_methodes/profil_d_exactitude). Le fichier génère automatiquement les tableaux de calcul et le profil d'exactitude (**figure 1**).

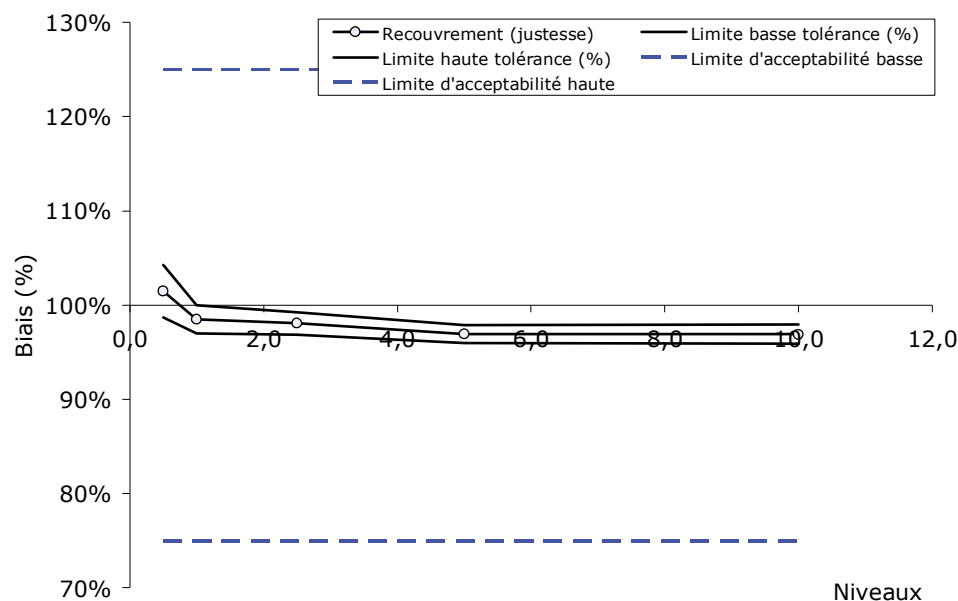


Figure 1 : profil d'exactitude de la méthode de titration de l'alcalimétrie complète d'une eau

Le profil d'exactitude de cette méthode indique que la méthode est validée par rapport aux exigences pour l'ensemble du domaine de validation, de 0,5 à 10,0 méq/l. Le fichier du profil d'exactitude calcule l'incertitude de la méthode pour chaque niveau en fonction de la fidélité mesurée. L'incertitude relative de cette méthode varie entre 4 et 2 %.

Conclusion

La méthode de détermination du TAC a été validée dans le domaine de 0,5 à 10,0 méq/l avec une limite d'acceptabilité de 25 % et un intervalle de tolérance de 80 %.

Bibliographie

- AFNOR (1996) Norme NF T90-036 / NF EN ISO 9963-1 : Détermination de l'alcalinité. Qualité de l'eau, T2 :115-125
- Feinberg Max (2010^b) Mise en œuvre du profil d'exactitude *in* Validation des méthodes d'analyse quantitative par le profil d'exactitude. *Le Cahier des Techniques de l'Inra*, numéro spécial : 27-44
- Feinberg M. (2010^c) Interprétation du profil d'exactitude *in* Validation des méthodes d'analyse quantitative par le profil d'exactitude. *Le Cahier des Techniques de l'Inra*, numéro spécial : 45-59
- Lazzarotto J., Rapin F. (2008) Évolution physico-chimique des eaux du Léman. Rapports sur les études et recherches entreprises dans le bassin lémanique. Programme quinquennal 2006-2010. Campagne 2007, 31-55
- SEQ-Eau (2003) Système d'évaluation de la qualité des cours d'eau, rapport de présentation SEQ-Eau. Agences de l'eau, les études des agences de l'eau n° 64, p. 59