

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère De L'enseignement Supérieur Et De La Recherche Scientifique
Université M'Hamed Bougarra Boumerdes

Faculté Des Hydrocarbures Et De la Chimie

Département de Génie Des Procédés Chimiques Et Pharmaceutiques



Mémoire présenté vue de l'obtention du diplôme Master2

OPTION :

Génie de l'Environnement Appliquée aux Hydrocarbures

THEME :

Optimisation par plans d'expériences de l'extraction des hydrocarbures totaux dans l'eau.

Présenté par :

GUETTACHE Meriem

Promotrice :

S.HAMMOUDI

Année universitaire : 2015 / 2016

Remerciements

Nous tenons à remercier en premier lieu : DIEU puissant qui nous a donné le courage et la volonté pour accomplir ce modeste travail.

Je remercie et j'exprime mes profondes gratitudee et mes respects pour ma promotrice Madame Hammoudi pour son encadrement, ses précieux conseils et ses explications pédagogiques qui nous ont permis d'aboutir à ce résultat.

Je remercie vivement M^{me} Madame Khene pour son aide précieuse.

Je remercie vivement M_r Nabiev et M_r Benothmane pour leurs aides.

Je remercie infiniment tous le groupe du CRD pour leur aide.

Je remercie infiniment les membres de jury d'avoir accepté de juger ce modeste travail.

J'exprime mes plus vifs remerciements à tous nos professeurs qui ont contribué de près ou de loin à notre formation de Master 2 en génie de l'environnement appliquée aux hydrocarbures.

Meriem

Dédicace

A mes très chers parents

Mes sœurs

Mes deux frères

Toute ma famille

Et toutes mes amies

A tous ceux que me connaissent de près ou de loin

Je dédie ce modeste travail ☺

Meriem

Sommaire

Liste des abréviations	
Liste des figures	
Liste des tableaux	
Introduction Générale.....	01

Chapitre 1 : pollution des eaux par les hydrocarbures totaux

Introduction	05
1. pollution des eaux.....	05
1.1 Définition.....	06
1.2 Source de pollution.....	06
1.3 types de pollution des eaux.....	06
2. Généralité sur les hydrocarbures totaux.....	08
3. Dosage des hydrocarbures totaux.....	10
3.1 Méthodes de dosage des hydrocarbures.....	10
3.1.1 Méthode gravimétrique.....	11
3.1.2 Méthode par spectrophotométrie infra rouge	11
3.1.3 Méthode par chromatographie gazeuse.....	11
3.1.4 Fluorescence ultraviolette.....	12
4. Impact des HCT pour l'homme et l'environnement.....	12

Chapitre 2 : Echantillonnage des eaux usées

Introduction.....	14
1. Planification d'une campagne d'échantillonnage.....	15
1.1 Approches d'échantillonnage et taille d'échantillon.....	15
1.1.1 Echantillonnage ciblé.....	15
1.1.2 Echantillonnage aléatoire.....	15
1.1.2.1 Echantillonnage aléatoire simple.....	16
1.1.2.2 Echantillonnage systématique.....	16
1.2 Types d'échantillonnage.....	17
1.2.1 Echantillonnage instantané.....	17
1.2.2 Echantillonnage composé.....	18
2. Protocole de nettoyage de l'équipement d'échantillonnage.....	19
2.1 Nettoyage de l'équipement destiné à l'échantillonnage des composés organiques présent à l'état de traces (par ex : hydrocarbures).....	19
3. Prélèvement des échantillons.....	20
3.1 Conditions générales du prélèvement.....	20
3.2 Mesure de débit en continu	20
3.3 Prélèvement continu sur 24 heures à température contrôlée.....	20
3.4 Echantillon.....	21

4. Conservation des échantillons.....	21
4.1 Considération générales.....	21
4.2 Précautions à prendre	22
4.2.1 Choix du récipient.....	22
4.2.2 Conservation et transport des échantillons	22
5. Exemple d'échantillon pour l'analyse d'hydrocarbures.....	22

Chapitre 3 : méthodes séparatives

Introduction.....	24
I.L'extraction	
1. Généralité sur l'extraction.....	24
1.1 Technique d'extraction.....	24
1.1.1 Extraction solide /liquide.....	24
1.1.2 Extraction SPME et SBSE.....	24
1.1.3 La micro – extraction liquide- liquide SDME.....	25
2. Extraction liquide – liquide.....	25
2.1 Présentation.....	25
2.2 Principe.....	25
a. processus d'extraction.....	25
b. constante de distribution.....	26
c . Efficacité de l'extraction.....	27
d. Extraction multiples.....	27
II. Chromatographie	
1.2 Généralité	28
1.1 Historique.....	28
1.2 Principes.....	28
a. principe générale de la chromatographie.....	29
b. grandeurs utilisées en chromatographie.....	29
c. objectif d'une méthode chromatographique.....	30
2. chromatographie en phase gazeuse	30
2.1 Définition.....	30
2.2 Principe et appareillage.....	31
2.2.1 Le gaz vecteur.....	31
2.2.2 Système d'injection.....	32
2.2.2.1 prélèvements de l'échantillon.....	32
2.2.2.1.1 En mode manuel.....	32
2.2.2.1.2 En mode automatique.....	32
2.2.2.2 les injecteurs.....	32
2.2.2.2.1 Les injecteurs par vaporisation directe	32
2.2.2.2.1.1 Injecteur split / splitless.....	33
2.2.3 Le four.....	34
2.2.4 Les colonnes.....	34
2.2.5 Les phases stationnaires.....	35
2.2.6 Les détecteurs	35

Chapitre 4 : plans d'expériences

Introduction.....	36
1. Notion des plans d'expériences	
1.1 Définition d'un plan d'expérience.....	36
1.2 Historique.....	36
1.3 Intérêt des plans d'expériences	37
1.4 Vocabulaire de base	38
1.4.1 Facteurs.....	38
1.4.2 Réponse.....	38
1.4.3 Notion d'espace expérimental.....	38
1.4.4 Coordonnées centrées réduites (notation de YATES).....	40
1.4.5 Matrice d'expérience	42
2. plans factoriels complets et fractionnaires.....	42
2.1 Plans factoriels complets à deux niveaux.....	42
2.1.1 Construction des plans factoriels complets.....	43
2.1.1.1 Matrice d'expériences ME.....	43
2.1.1.2 Matrice des effets.....	44
2.1.2 Le modèle mathématique.....	45
2.1.3 analyse des résultats.....	46
2.1.3.1 Estimation des effets significatifs : y est connu par des expériences antérieure..	47
2.1.3.2 Estimation des effets significatifs : y n'est pas connu, mais il est effectué des essais complémentaires.....	47
2.1.2 Avantages et inconvénients des plans factoriels complets à deux niveaux	48
2.2 Plans factoriels fractionnaires.....	48
2.2.1 Grands principes.....	48
2.2.2 Notion d'alias et de contraste.....	49
2.2.3 Les hypothèses d'interprétation des résultats.....	50

Partie 2 : Partie Expérimentales

Chapitre 5 : Matériels et méthodes

1. Dosage des HCT dans l'eau selon la norme eaux.....	51
1.1 Domaine d'application.....	51
1.2 Définitions et abréviations.....	51
1.3 Principe.....	51
1.4 Étapes du dosage des HCT.....	51
1.4.1 Échantillonnage.....	51
1.4.2 Extraction.....	51
1.4.3 Purification.....	52
1.4.4 Concentration.....	53
1.4.5 analyse par CPG/FID.....	53

1.5 Appareillages et matériels utilisés.....	55
1.6 Réactifs.....	56
1.7 Préparation des réactifs.....	56
1.7.1 solvant d'extraction avec composés de référence	56
1.7.1.1 solutions mères du solvant d'extraction.....	56
1.7.1.2 solutions fille du solvant d'extraction.....	56
1.7.1.3 solutions d'essai de stéarate de stéaryle	57
2. planification des expériences de l'extraction des HCT	57
2.1 Préparation du plan d'expériences.....	57
2.1.1 Objectifs.....	57
2.1.2 La réponse.....	57
2.1.3 Détermination des facteurs et du domaine d'étude	57
2.1.4 Choix du plan d'expériences.....	58
2.2 Plan factoriel complet.....	59
2.2.1 Réalisation d'essais.....	59
2.2.1.1 préparations des échantillons.....	59
2.2.1.1.1 Réactifs utilisés.....	59

Chapitre 06 : Résultats et discussions.

1. Etude de l'influence des trois paramètres sur le rendement d'extraction.....	60
1.1 Résultats d'essais.....	60
1.2 La matrice d'expériences	66
1.3 La matrice des effets	67
1.3.1 Intervalle de confiance des coefficients	67
1.4 Analyse statistique des résultats	70
1.4.1 Représentation graphique des résultats	70
a. diagramme des effets principaux.....	70
b. diagramme des interactions	71
c. diagramme de contour	71
2. Etude de l'extraction en milieu faible concentré en HCT.....	74
2.1 La matrice d'expériences	75
2.2 La matrice des effets	75
2.3 Analyse graphique des résultats	75
a. diagramme des effets principaux.....	75
b. diagramme des interactions	76
c. diagramme de contour	77
Conclusion générale	78
Recommandation.....	79
Bibliographie.....	80
Annexe.....	84

Liste des figures :

Figure 01: pollution des cours d'eau et des nappes 08

Figure 02 : la chaîne d'acquisition des données et la représentativité des phénomènes réels, mesure de flux polluants et cohérences avec l'activité d'un site 14.

Figure 03 : échantillons pour l'analyse d'hydrocarbure bien étiquetés dans des récipients de verre à col large23.

Figure 04 : extraction liquide- liquide dans une ampoule à décanter.....26.

Figure 05 : chromatographe en phase gazeuse31.

Figure 06 : seringue chromatographique32.

Figure 07 : injecteur à vaporisation directe33.

Figure 08 : injecteur split /splitless.....34.

Figure 09 : aperçu historique.....37.

Figure 10 : types de facteurs 38.

Figure 11 : le niveau bas du facteur est noté par -1 le niveau haut par +139.

Figure 12 : chaque facteur est représenté par un axe gradué et orienté39.

Figure 13 : dans l'espace expérimental, les niveaux des facteurs définissent des points expérimentaux..... 40.

Figure 14 : les points expérimentaux sont disposés dans le domaine d'étude défini par l'expérimentateur40.

Figure 15 : notation de YATE.....41.

Figure 16 : disposition des points expérimentaux d'un plan 2^3 42.

Figure 17 : domaine expérimental d'un plan 2^3 44.

Figure 18 : agitation mécanique d'échantillon52.

Figure 19 : étape de séparation52.

Figure 20 : système de purification53.

Figure 21 : système de concentration sous flux d'azote.....53.

Figure 22 : chromatographe en phase gazeuse.....54.

Figure 23 : diagramme d'ISHIKAWA.....58.

Figure 24 : diagramme des effets principaux pour le rendement70.

Figure 25 : diagramme des interactions pour le rendement71.

Figure 26 : graphique de contour de rendement en fonction du solvant et de durée.....72.

Figure 27 : graphique de contour de rendement en fonction de contaminant et du solvant..72.

Figure 28 : graphique de contour de rendement en fonction de la durée et de contaminant..73.

Figure 29 : graphique de contour de rendement en fonction du solvant et de contaminant en maintien la durée de 45 min74.

Figure 30 : graphique des effets principaux du solvant et de la durée pour le rendement.....76.

Figure 31 : graphique des interactions entre la durée et le solvant.....76.

Figure 32 : graphique de contour de rendement en fonction du solvant et de la durée.....77.

Liste des tableaux:

Tableau 1 : comportement des hydrocarbures	Page 10.
Tableau 2 : relations entre les approches d'échantillonnages	page 16.
Tableau 3 : principaux matériaux du récipient	page 22.
Tableau 4 : matrice d'expériences d'un plan de 2^3	page 43.
Tableau 5 : matrice d'expériences et vecteur d'effets	page 45.
Tableau 6 : les conditions du chromatographe	page 54.
Tableau 7 : les facteurs et leur domaine d'étude	page 58.

Liste des abréviations :

CPG : chromatographie en phase gazeuse.
FID : détecteur à ionisation de flamme.
HAP : hydrocarbure aromatique polycyclique.
HCT: hydrocarbures totaux.
pH : potentiel hydrogène.
POP: produits organiques persistants.
SPE : extraction solide /liquide.
SPME : la micro extraction en phase solide.
SBSE : extraction sur barreaux.
SDME : la micro extraction liquide-liquide.
LLE : extraction liquide – liquide.
MPE : méthodologie des plans d'expériences.
ME : matrice d'expériences.
PFC : plan factoriel complet.

Introduction générale :

Depuis le siècle dernier et jusqu'à nos jours, l'importance de l'industrie pétrolière n'a cessé de croître et ceci grâce au rôle stratégique et politique que le pétrole joue sur la scène mondiale [1]

Cependant, les effets dévastateurs de cette industrialisation et leur impact ont été évalués sur l'environnement. En effet, de nombreux dégâts réels ont été constatés lors d'accidents (par exemple fuite de pétrole), de rejets ou de déversements volontaires, pouvant entraîner des catastrophes écologiques irréversibles. Les conséquences de ces pollutions écologiques, peuvent avoir un impact soit direct ou indirect, sur la santé humaine et sur l'équilibre des écosystèmes [2].

La pollution des eaux et sols, par certains produits chimiques d'origine industrielle (hydrocarbures...) constitue une source de dégradation de l'environnement et suscite à l'heure actuelle un intérêt particulier à l'échelle internationale. En favorisant l'écoulement et l'infiltration, les eaux issues de la pluviométrie constituent le principal vecteur de contamination des sols, des eaux de surface et des nappes d'eaux souterraines. Il faut signaler à ce stade que les eaux de surface comme celles des rivières sont capables de se défendre par leurs propres moyens grâce à l'action des microorganismes, de l'oxygène dissous et de la lumière. Par contre, les eaux souterraines qui circulent lentement, une fois polluées, le seront pour longtemps car elles ne contiennent pas de microorganismes[3][4].

Afin de suivre cette pollution engendrée par les hydrocarbures, il est primordial de se doter d'outils d'analyse très précis et fiables et de techniques très fines pour assurer aux citoyens une eau saine conforme aux réglementations nationales et internationales, chose qui ne peut être atteinte qu'à travers l'optimisation des méthodes du dosage d'hydrocarbures pour l'amélioration de leur rendement d'extraction.

Ce travail a été élaboré dans le but d'optimiser l'extraction des hydrocarbures totaux dans l'eau. Pour cela, un plan d'expérience selon la stratégie du plan factoriel complet a été réalisé pour identifier les paramètres les plus significatifs et leur interactions, pour la détermination des conditions optimales pour le rendement, nous avons analysé statistiquement les résultats à l'aide de logiciel MINITAB 17.

Le présent mémoire se subdivise en deux parties, la première c'est une recherche bibliographique et la deuxième c'est une partie expérimentale.

La partie bibliographique est structuré en quatre chapitres ; le premier traite la pollution des eaux par les hydrocarbures totaux, en premier lieu nous avons parlé sur la pollution des eaux ,

puis nous avons citer les méthodes du dosage d'hydrocarbures , au deuxième chapitre , une description de la méthode d'échantillonnage des eaux usées, le troisième chapitre , traite les méthodes séparatives ,en particulier l'extraction liquide –liquide et la chromatographie en phase gazeuse ; le dernier chapitre est consacré au l'étude de la théorie du plans d'expériences.

La partie expérimentale, est divisée en deux chapitres le premier pour matériels et méthodes, le deuxième traite les résultats obtenus par la méthodologie des plans d'expériences.

Enfin, cette étude est complété par une conclusion générale des principaux résultats obtenus, et mettant les perspectives pour les travaux ultérieurs.

Présentation de lieu de stage :

La Division Technologies et Développement créé en 1973, son siège est sis à l'avenue du 1^{er} novembre 35000 BOUMERDES, cette structure s'est, depuis consacrée aux travaux de prestations d'études, d'essais et d'expertise dans le domaine de l'Amont pétrolier.



Elle représente également l'outil scientifique et technique nécessaires à la prospection, l'exploitation et le développement des hydrocarbures.

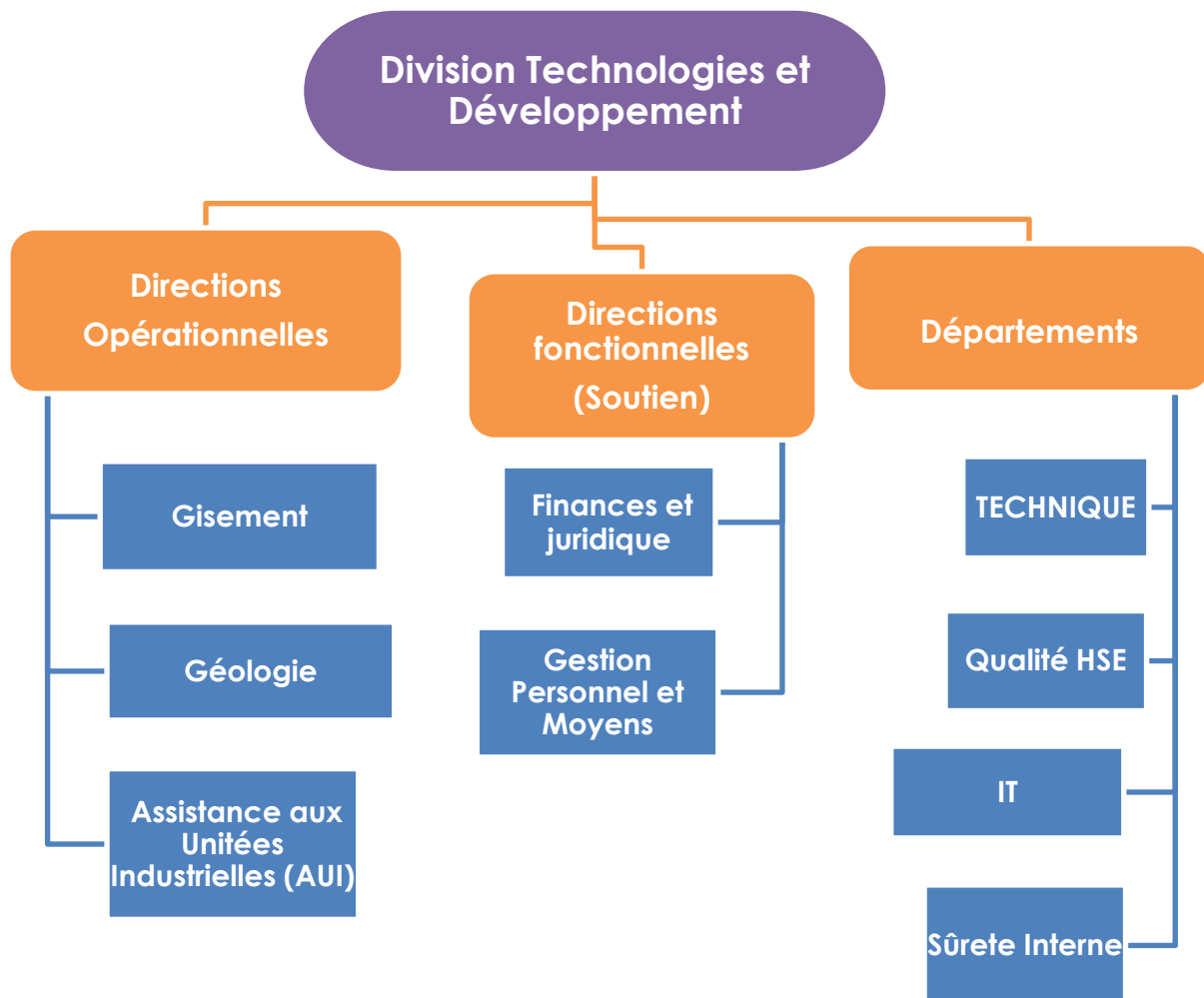
Aussi, en se concentrant sur les travaux de laboratoire et d'études, la Division pourra ainsi déployer, de manière plus cohérente, sa vision et sa démarche stratégique qui consiste à maintenir et à renforcer sa position dans son domaine d'intervention.

Ces Laboratoires assurent la plus large gamme de leurs prestations aux structures opérationnelles de SONATRACH et celles opérées en association.

Ils peuvent toutefois être sollicités par divers autres clients (institutions publiques ou sociétés privées, entre autres).

Il faut dire que la Division Technologies et Développement entretient depuis longtemps une relation permanente et durable avec le monde de l'université et de la recherche scientifique qui se manifestent par exemple par l'accueil de stagiaires, l'encadrement de leurs mémoires et l'organisation de rencontres scientifiques.

Organigramme de la Division Technologies et Développement :



1. Département Environnement :

Le département est subdivisé en deux services analyses et études environnementales ainsi deux nouvelles activités à savoir les études de danger et la pollution atmosphérique.

Ce département est chargé de :

- Effectuer le suivi des installations de traitement d'eau (STEP) avec évaluation de performance.
- Effectuer des études de pollution des eaux souterraines et des eaux de surface, contrôle de qualité et suivi.
- Effectuer des études de pollution de sols, mesure de contrôle et de suivi.
- Etudier et suivre la mise en place de réseaux de mesure de la qualité de l'eau et du sol en milieu industriel
- Réaliser des études de faisabilité des stations de traitement et neutralisation des déchets.
- Elaborer des modèles d'inventaire et de recensement des rejets industriels. Participer au développement des techniques de traitement biologique ,Analyser et caractériser les paramètres de pollution industrielle.
- Répondre à toute demande de conseil et d'orientation sur les problèmes de pollution atmosphérique émanant des différentes entités du groupe hydrocarbures.
- Initier des travaux de recherche sur les thèmes de l'environnement - atmosphérique présentant un intérêt pour le secteur des hydrocarbures.
- Maîtriser et développer les modèles d'études de la pollution atmosphérique (Dispersion des polluants, chimie de l'atmosphère, études d'impact...).

Introduction :

Le pétrole, première source d'énergie, a connu une progression ininterrompue de son extraction pendant plus d'un siècle. Suite au développement du transport et de l'industrie, la production mondiale n'a cessé d'augmenter pour atteindre 11 millions de tonnes par jour (11Mt/j) en 2000 et on s'attend à une augmentation de la production de 1,9 % / an dans la décennie actuelle.

Cette croissance exponentielle de l'utilisation des produits pétroliers, a multiplié les risques de contamination du milieu naturel. En effet, toute rupture de charge au cours du transport, de la production, ou de l'utilisation des hydrocarbures est génératrice de contamination. Les risques de contamination qu'ils soient accidentels ou chroniques pour l'environnement, peuvent influencer l'équilibre écologique et parfois même, entraîner la destruction d'écosystèmes entiers. Les risques sont le résultat de la présence concomitante de trois facteurs :

- l'existence d'une source de pollution.
- la possibilité de transfert.
- l'existence de cibles.

Une fois que le risque pour l'environnement est avéré, on ne parle plus de contamination mais de pollution et de polluant. [1]

La pollution ou la contamination de l'eau peut être définie comme la dégradation de celle-ci en modifiant ses propriétés physique, chimique et biologique; par des déversements, rejets, dépôts directs ou indirects de corps étrangers ou de matières indésirables telles que les microorganismes, les produits toxiques, les déchets Industriels.

La pollution par les hydrocarbures résulte de plusieurs activités liées à l'extraction du pétrole, à son transport et en aval à l'utilisation de produits finis (carburants et lubrifiants), ainsi qu'aux rejets effectués par les navires (marées noires). [3]

1. pollution des eaux :

L'eau réunit un ensemble exceptionnel de propriétés physiques et chimiques : elle peut devenir solvant, fluide thermique ou simplement liquide facile à manipuler. Ces propriétés expliquent pourquoi l'eau est impliquée dans la plupart des fabrications industrielles ; elle permet de réaliser de nombreuses fonctions ou opérations comme :

- Le lavage d'objets, de récipients, de canalisations, de sols d'ateliers.
- Le chauffage ou le refroidissement d'objets, de milieux, liquides ou gazeux.

- La formulation de produits finis à l'état liquide ou contenant de l'eau d'imprégnation.
- La réalisation de réactions chimiques car une forte proportion des chimies minérale et organique se déroule en milieu aqueux.
- Le dépôt d'un colorant, d'une couche de pâte ou de peinture, d'une pellicule métallique à la surface d'un objet.
- Le transport d'objets par canalisations ouvertes ou fermées.
- Le lavage de gaz ou d'aérosols pour extraire une ou plusieurs de leurs substances,
- L'extraction ou la purification d'un des composants d'un mélange de plusieurs substances à l'état solide ou liquide. [2]

1.1 Définition :

La pollution peut-être définie de plusieurs façons. La pollution de l'eau survient lorsque des matières sont déversées dans l'eau qui en dégrade la qualité. La pollution dans l'eau inclut toutes les matières superflues qui ne peuvent être détruites par l'eau naturellement. Autrement dit, n'importe quelles matières ajoutées à l'eau qui est au-delà de sa capacité à le détruire est considérée comme de la pollution. La pollution peut, dans certaines circonstances, être causée par la nature elle-même, comme lorsque l'eau coule par des sols qui a un taux élevé d'acidité. Par contre, la plupart du temps ce sont les actions humaines qui polluent l'eau.

1.2 Source de pollution :

Il y a 2 sources principales de pollution. Les sources précises et les sources non-précises. Les sources précises incluent les usines, installations de traitements d'eau usées, systèmes de fosses septiques et d'autres sources qui déversent très clairement des polluants dans les sources d'eaux. Les sources non-précises sont plus difficiles à trouver car on ne peut pas les retracées jusqu'à un emplacement particulier. Elles incluent les écoulements de sédiments, engrais, produits chimiques, déchets d'animaux de ferme, champs, chantiers et mines. L'enfouissement des déchets peut aussi être une source non-précise si les substances du site filtrent les déchets dans des provisions d'eaux.

1.3 Types de pollution des eaux :

Le ministère de l'environnement des États-Unis divise la pollution de l'eau en 6 catégories :

1. Les déchets biodégradables venant principalement des humains et les déchets d'animaux. Lorsque les déchets biodégradables coulent dans une source d'eau il fournira de l'énergie (carbone organique) aux bactéries présentes dans l'eau. Le carbone organique est convertit en dioxyde de carbone qui peut causer la pollution atmosphérique et les pluies acides. Cette forme de pollution est beaucoup plus répandu et plus problématique comparer aux autres formes de polluants comme les déchets radioactifs. S'il y a beaucoup de matières organiques

dans l'eau, les bactéries qui consomment de l'oxygène se multiplieront rapidement. Ils consommeront tout l'oxygène et détruiront la vie aquatique.

2. Les substances nutritives des plantes comme le phosphate et le nitrate couleront dans l'eau par les déchets, l'écoulement, l'engrais et le bétail. Le phosphate et le nitrate sont aussi trouvés dans les déchets industriels. Même si ces produits chimiques sont naturels, 80% du nitrate et 75% du phosphate présent dans l'eau viennent des gestes humains. Lorsqu'il y a trop d'azote ou de phosphore dans l'eau (0,3 partie par million pour l'azote et 0,01 partie par million pour le phosphore) les algues commencent à se développer. Lorsque les algues se développent, l'eau peut devenir verte, embrouillée, gluante et avoir une odeur désagréable. Il y aura des mauvaises herbes et des bactéries se développeront. La décomposition provenant des plantes nécessite beaucoup d'oxygène perturbant ainsi la vie aquatique. On appelle ce processus eutrophication, qui est un processus naturel, qui se produit durant les milliers d'années suivants. L'eutrophication permet aux lacs de devenir plus riche en substances nutritives sans non plus avoir de pollution nutritive, cela peut prendre jusqu'à 10 000 ans, mais la pollution peut déclencher le processus de 100 à 1000 fois plus rapidement.

3. La chaleur est une source de pollution de l'eau. Lorsque la température de l'eau augmente, le nombre de particules d'oxygènes dissoutes diminue. La pollution thermique peut être déclencher naturellement comme des sources d'eaux chaudes et des étangs peu profond l'été ou par l'homme comme des déversements d'eau qui a été utilisée pour refroidir des centrales électriques ou d'autres équipements industriels. Les poissons et les plantes demandent une certaine température et un certain niveau d'oxygène pour survivre et c'est pour cette raison que la pollution thermique réduit très sérieusement la diversité de la vie aquatique dans l'eau.

4. Le dépôt de sédiment est une source commune de la pollution de l'eau. Le dépôt de sédiment consiste en des matières minérales ou organiques qui sont soient lavés ou transportés par le vent dans des sources d'eau. La pollution par le dépôt de sédiment est difficile à identifier car il provient de source non-précise comme la construction agricole, le bétail, les inondations et les écoulements provenant de la ville. Chaque année aux États-Unis les sources d'eaux sont polluées par plus d'un milliard de tonne de dépôt de sédiment! Les dépôts de sédiments causent de grands problèmes comme boucher les systèmes d'eaux municipaux, détruire la vie aquatique et embrouiller l'eau. L'eau embrouiller peut causer la pollution thermique car lorsqu'elle est embrouillée est absorbe plus rapidement les radiations solaires.

5. Des produits toxiques et dangereux sont la plupart du temps des matériaux fait par l'homme qui ne sont pas utilisés ou disposés correctement. Les sources de pollution chimique incluent les déversements industriels et les fuites de pétroles. La fiche d'information traitant de la

pollution due aux hydrocarbures inclut des informations sur les fuites de pétrole aussi bien que d'autres sources de pollution due aux hydrocarbures. Les sources de pollution chimique non-précise incluent les écoulements provenant des routes pavées et des pesticides. Beaucoup de gens pensent que la pollution est due en partie par les industries. Mais l'utilisation domestique de produits chimiques peut contribuer à la pollution chimique comme des nettoyeurs ménagers, des teintures, de la peinture et des solvants sont aussi toxique lorsqu'ils sont envoyés dans les drains ou dans la toilette. Par exemple, une goutte d'huile de moteur utilisée peut polluer 25 litres d'eau! Les gens qui utilisent des pesticides dans leur jardin ou sur leur pelouse ont tendance à utiliser 10 fois plus de pesticides qu'un fermier!

6. Des polluants radioactifs provenant des déversements d'eaux usées d'usines, des hôpitaux et des mines d'uranium. Ces polluants peuvent aussi venir d'isotopes naturels comme le radon. Les polluants radioactifs sont très dangereux et peuvent prendre des milliers d'années avant de ne plus être dangereux pour l'environnement. [4]



Figure 1 : pollution des cours d'eau et des nappes.

2. Généralité sur les hydrocarbures totaux : [6]

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.

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. Les hydrocarbures peuvent être linéaires (paraffines), ramifiés (isoparaffines), cycliques (naphènes), 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 .

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.

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

Hydrocarbures	Réactivité H ₂ SO ₄	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

3. dosage des hydrocarbures totaux :

La mesure des hydrocarbures est difficile pour plusieurs raisons :

- Echantillonnage hasardeux particulièrement quand l'eau n'est pas prélevée dans un réseau sous pression ou quand elle est très chargée en huiles.
- Existence de nombreuses méthodes standard 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. [9]

3.1 Méthodes de dosage des hydrocarbures :

Certain nombre de méthodes de dosage ont été mises au point, elles peuvent être classées en deux grandes catégories :

- la première comprend des méthodes gravimétriques basées sur l'extraction par un solvant ainsi que celles basées sur la densité ou les propriétés optiques des éléments à doser. Ce type de méthode peu sensible, s'applique mal à des contrôles de routine en raison des pertes par évaporation ou interférences, que peuvent provoquer les éléments qui tout en étant extractibles, ne sont pas des hydrocarbures.
- le deuxième groupe des méthodes beaucoup plus sensible, la spectrophotométrie infra rouge permet dans certaines conditions le dosage simultané des hydrocarbures et des phénols mais sa sensibilité varié avec les hydrocarbures rencontrés. L'utilisation de la chromatographie en phase gazeuse permet d'atteindre une bonne sensibilité pour la détermination des

hydrocarbures dont le point d'ébullition est situe entre 150 et 450c°. elle permet également de préciser l'importance des n-alcanes par rapport aux autres hydrocarbures présents , le dosage peut être effectue soit en injectant l'eau directement dans l'appareil, soit en pratiquant une extraction préalable au moyen d'un solvant ;dans ce dernier cas on utilise soit le tétrachlorure de carbone soit le pentane, bien entendue, cette méthode n'est utilisable que pour des hydrocarbures dont le point d'ébullition est supérieur à celui du solvant employé en raison de l'interférence des pics sur les chromatogrammes .[10]

3.1.1 Méthode gravimétrique :

Dans le cas d'un accident de pollution, les quantités d'hydrocarbures sont important, il est possible de pratiquer une extraction par un solvant organique, puis une pesées du résidus après évaporisation du solvant. On peut employer le tétrachlorure de carbone, l'hexane, le chloroforme ou l'éther de pétrole, les pourcentages de récupération étant différents selon le solvant utilisé.

L'évaporisation du solvant pouvant conduire à des pertes par entrainement azéotropique, La méthode n'est satisfaisante que pour des hydrocarbures ayant plus de 12 atomes de carbone par molécule, si la quantité récupérées est suffisante, la chromatographie liquide permet le dosage des hydrocarbures saturés ou aromatiques. la chromatographie en phase gazeuse étant utilisée pour préciser la composition des composés extraits. [10]

3.1.2 Méthode par spectrophotométrie infra rouge :

Principe :

Les hydrocarbures totaux sont constitués par les produits hydrocarbonés extractibles par le tétrachlorure de carbone en milieu acide, puis dosés après purification par spectrophotométrie infra rouge à une longueur d'onde donnant un maximum d'absorption dans la région de 3290 à 3510nm. [10]

3.1.3 Méthode par chromatographie gazeuse :

Principe :

Extraction liquide / liquide de l'échantillon avec de l'hexane contenant deux marqueurs (n-décane C10 et n- tétracontane C40).

Elimination des substances polaires par purification sur Florisil.

Concentration de l'extrait à l'évaporateur rotatif (ou autre système), puis sous flux d'azote.

Injection au GC et intégration de la surface totale comprise entre les deux marqueurs. [11]

3.1.4 Fluorescence ultraviolette (UVF) :

La spectroscopie par fluorescence ultraviolette est une méthode d'analyse qualitative et quantitative, qui peut être employée pour détecter la présence d'hydrocarbures soit dans la colonne d'eau in situ au moyen d'appareils portables, soit dans des échantillons préparés en laboratoire. La matière à analyser est exposée à des fréquences de rayonnement ultraviolet spécifiques, qui excitent les molécules aromatiques. Celles-ci émettent alors une lumière de plus basse énergie (fluorescence) qui peut être détectée par le spectromètre. La composition des HAP spécifique aux hydrocarbures rend cette technique particulièrement appropriée pour identifier les différents types d'hydrocarbures et déterminer les hydrocarbures totaux (HCT) dans un échantillon, elle est également capable de détecter de très faibles concentrations d'hydrocarbure dans l'eau, typiquement jusqu'à 1 µg/l sur le terrain et 0,11 µg/l en laboratoire et 1 mg/kg (ppm) dans les sédiments, à condition qu'il y ait étalonnage par rapport à un échantillon source connu. L'UVF est considérée être une technique rapide et utile mais elle n'est pas systématiquement employée pour confirmer la source d'un échantillon car cela nécessiterait l'analyse des composés individuels de l'hydrocarbure. [7]

4. Impact des HCT pour l'homme et l'environnement :

Les hydrocarbures font partie de la famille des polluants organiques persistants (POP) qui sont des molécules ayant les propriétés d'être toxiques, persistantes dans l'environnement, bioaccumulables et pouvant être transportées sur de longues distances. [6]

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 puisque les composés observés après la dégradation correspondent aux fractions les plus persistantes du mélange original. [5]

Aussi longtemps que les hydrocarbures recouvrent la surface de l'eau d'une mince couche, ils contribuent à la modification des échanges gazeux avec l'atmosphère. Ce phénomène prend une importance particulière dans les zones calmes où le film peut s'étendre sur une grande surface et modifier la tension superficielle de l'eau. Parallèlement, ce film influe directement sur les réactions photosynthétiques ce qui a pour conséquence, outre la diminution du potentiel piscicole lié au développement de la flore aquatique, de freiner une source importante de production d'oxygène. La faune benthique est également perturbée par dépôt au fond du lit de fines particules contaminées. La demande en oxygène de ces déchets (hydrocarbures) est très importante et le problème posé par ce type de pollution est lié à la très

grande stabilité de ces produits. Ils se dissolvent peu et se présentent généralement sous forme d'émulsion ou de surnageant. La constante de vitesse de la réaction d'oxydation biochimique de ces produits est beaucoup plus faible que celle constatée pour les eaux d'effluents urbains ce qui conduit, dans la comparaison précédente, à freiner la demande en oxygène sur un tronçon de rivière, mais, par contre, les effets de cette pollution sont malheureusement constatés sur une plus longue portion du cours d'eau.

Dans le cadre de l'approvisionnement en eau potable des agglomérations, les effets nocifs des hydrocarbures se manifestent aux niveaux:

- de la santé du consommateur.
- de la qualité gustative et olfactive de l'eau de consommation.
- de l'aspect esthétique de l'eau.
- du traitement de l'eau.

Au point de vue de la santé de l'homme, il est pratiquement impossible de boire par inadvertance, une eau contenant suffisamment d'hydrocarbures pour que des effets toxiques puissent se présenter. A de telles concentrations, le goût et l'odeur de l'eau sont déjà très prononcés. Par exemple, une huile minérale peut être détectée par certaines personnes au seuil de 1 mg/l. L'essence minérale confère à l'eau un goût et une odeur à partir de 0.005 mg/l. [8]

Introduction :

Dans une démarche de recherche des polluants et de quantification de flux, deux étapes principales se succèdent : l'étape de prélèvement et l'étape d'analyse, le tout formant une chaîne de mesure.

Des progrès significatifs ont été réalisés ces dernières années sur l'étape d'analyse grâce aux améliorations techniques, ainsi que sous l'influence des contraintes croissantes liées aux textes réglementaires et aux donneurs d'ordre. La marge de progrès dans le domaine analytique se réduit continuellement, pourtant c'est sur ce domaine que les efforts sont encore principalement concentrés, alors que le rapport gain /investissement est de plus en plus faible. Or, le prélèvement est primordial puisqu'il est l'étape amont qui conditionne toute la chaîne de mesure et donc la représentativité des résultats obtenus in fine. Dans une telle chaîne, la qualité et la précision des résultats obtenus à la fin ne peuvent être supérieures à celles de l'étape la moins bien maîtrisée. Par conséquent, dans le cas d'une démarche de quantification des flux de polluants, la fiabilité et la précision des résultats de concentration et de flux dépendent tout autant de la maîtrise et de la représentativité de l'échantillonnage, de la mesure de débit et de la partie analytique.[1]

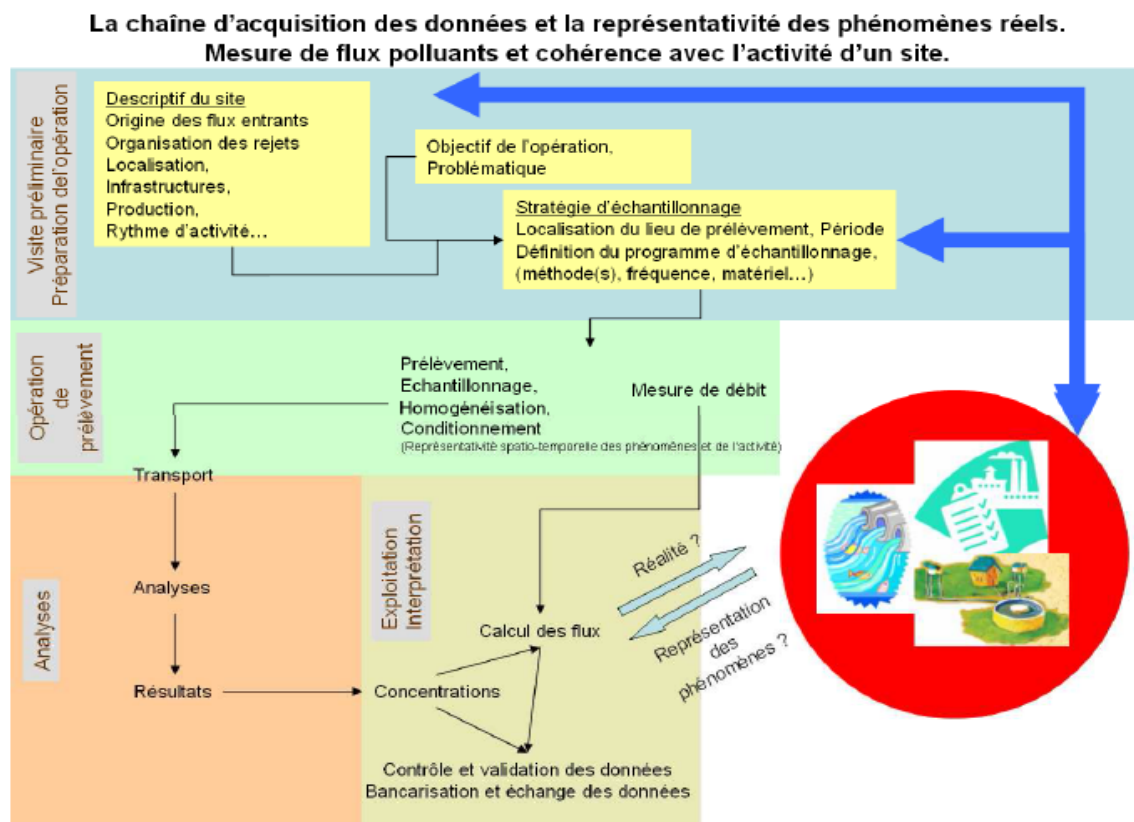


Figure 2 : La chaîne d'acquisition des données et la représentativité des phénomènes réels. Mesure de flux polluants et cohérence avec l'activité d'un site.

1. Planification d'une campagne d'échantillonnage : [2]

L'objectif de l'échantillonnage à des fins d'analyse est d'obtenir des renseignements sur un milieu donné à l'aide d'échantillons représentatifs.

Une bonne planification de la campagne d'échantillonnage est nécessaire pour éviter les pertes de temps et les erreurs. Elle doit tenir compte du contexte et des objectifs du projet dans lequel l'échantillonnage doit avoir lieu.

1.1 Approches d'échantillonnage et taille d'échantillon :

L'expression « taille d'échantillon » fait référence au nombre d'échantillons prélevés qui sont utilisés à des fins de caractérisation ou de calcul. Essentiellement, la détermination de la taille de l'échantillon relève du contexte de l'échantillonnage et des objectifs de précision ou de certitude à atteindre. La taille d'échantillon est influencée par les approches d'échantillonnage utilisées. Le choix de l'une ou l'autre des trois approches décrites ci-dessous doit se faire au moment de la planification de la campagne.

1.1.1. Échantillonnage ciblé :

L'échantillonnage ciblé consiste généralement à prélever des échantillons à des endroits où l'on soupçonne la présence de contaminants. Il est également possible d'effectuer un échantillonnage ciblé afin de connaître le bruit de fond ou de démontrer l'absence de contamination dans un secteur donné. Très souvent, les observations visuelles ou les données provenant d'une enquête ou de plaintes guident le préleveur vers la zone appropriée. Cette approche d'échantillonnage est largement utilisée, mais elle n'apporte généralement que peu de renseignements sur la contamination moyenne d'un secteur donné.

Exemples :

Rejets liquides : prélever des échantillons à un ou plusieurs points précis d'un procédé de fabrication ou de transformation ou d'un réseau de drainage afin de détecter ou de mesurer la concentration la plus élevée du paramètre évalué (ex. : liquide à la surface d'une trappe à graisse d'une usine de transformation).

1.1.2. Échantillonnage aléatoire :

L'échantillonnage aléatoire consiste à prélever des échantillons à des endroits choisis au hasard, de telle sorte que chaque point d'échantillonnage a la même probabilité d'être sélectionné.

1.1.2.1 Échantillonnage aléatoire simple :

L'échantillonnage aléatoire simple consiste à prélever des échantillons à des endroits choisis au hasard sur le terrain, lorsqu'il s'agit d'un milieu statique (sol, résidus solides, etc.), ou à des périodes de temps choisies au hasard, lorsqu'il s'agit d'un milieu dynamique (rejets liquides, cours d'eau, convoyeur, etc.). Ce type d'échantillonnage permet d'évaluer la contamination moyenne d'un milieu ou d'un résidu.

1.1.2.2 Échantillonnage systématique :

L'échantillonnage systématique consiste à sélectionner un premier point au hasard et à y ajouter une unité de longueur ou de temps choisie à l'avance. Cette unité ne peut être modifiée par la suite afin de préserver le caractère aléatoire de l'échantillonnage.

Un des désavantages de l'échantillonnage systématique est qu'il ne permet pas de tenir compte du phénomène de périodicité. Par exemple, un échantillonnage systématique ne sera pas représentatif si la fréquence

de prélèvement est de 15 minutes, alors que l'intervalle d'émission d'un polluant est de 10 minutes. [2]

Tableau 2 : Relations entre les approches d'échantillonnage

Approche d'échantillonnage	Situation typique	Taille de l'échantillon	Échantillons composés	Commentaires
Ciblé	Présence d'indices visuels ou olfactifs Répartition hétérogène de la contamination	Généralement faible		Permet de démontrer la présence d'une contamination ou la teneur de fond.
Aléatoire simple ou systématique	Contaminant dispersé ou très dispersé dans le milieu et contamination homogène	Variable selon le niveau de certitude désiré	Non recommandé lorsque des écarts importants sont suspectés dans les résultats d'analyse ou qu'il existe des risques d'atteindre la limite de quantification de la méthode même en présence d'une contamination.	Permet, dans le cas d'un terrain, d'établir le rapport entre la surface (ou le volume) contaminé et la surface totale en utilisant une modélisation binomiale.
Aléatoire simple ou systématique	Contaminant peu dispersé dans le milieu	La taille de l'échantillon et le nombre de sous-prélèvements mélangés sont déterminés à partir de considérations statistiques	Recommandé afin d'améliorer la certitude dans la mesure où il n'y a pas de risque d'atteindre la limite de quantification de la méthode.	Permet d'évaluer la contamination moyenne à l'aide d'une modélisation normale.
Aléatoire simple ou systématique	Contaminant concentré en un seul point ("hot spot") dans un milieu	Généralement élevé	Généralement non recommandé mais cela dépend de la concentration prévue dans le "hot spot" et des risques d'atteindre la limite de quantification de la méthode.	Utilise un maillage d'une grandeur donnée, dont la dimension peut être évaluée avec un modèle mathématique.

1.2 Types d'échantillonnage :

Une fois l'approche d'échantillonnage choisie, il est nécessaire de déterminer le type d'échantillons à prélever.

1.2.1 Échantillonnage instantané :

Les échantillons instantanés sont prélevés en milieux dynamiques en une seule prise dans un intervalle généralement inférieur à 15 minutes. Les échantillons instantanés sont principalement utilisés lorsque l'on veut :

- déterminer les variations temporelles des concentrations ou des paramètres.
- connaître la qualité d'un effluent à un instant donné.
- connaître les variations des concentrations.
- prélever des échantillons de volumes variables.
- comparer les résultats d'analyse avec ceux des échantillons composés.
- échantillonner une solution utilisée en circuit fermé, dont la concentration et la nature ne sont pas appelées à varier en raison de son temps de rétention prolongé.
- échantillonner la sortie d'un bassin d'eau important dont il a été démontré que la concentration des éléments présents n'est pas appelée à varier rapidement.

Le prélèvement d'échantillons instantanés se fait habituellement par la méthode manuelle. Cette méthode nécessite peu d'équipement. Les échantillons sont prélevés par immersion d'un contenant dans l'effluent à échantillonner. L'ouverture du contenant doit être face au courant de l'effluent et sous la surface du liquide. Il faut maintenir le contenant par l'autre extrémité de façon à garder les mains aussi loin que possible de l'ouverture (porter des gants si nécessaire). Le contenant peut également être fixé à une tige d'échantillonnage ou à un instrument autre pour faciliter le prélèvement lorsque l'effluent est difficile d'accès.

Il est également possible de prélever un échantillon instantané par l'intermédiaire d'un échantillonneur automatique. L'échantillon est aspiré par l'appareil directement dans les bouteilles qui seront expédiées au laboratoire.

Le volume de prélèvement minimal suggéré pour un échantillon instantané est d'environ un litre.

On prélève des échantillons instantanés lorsque les paramètres à analyser peuvent être altérés tels que le pH, le chlore résiduel libre, combiné ou total, les paramètres microbiologiques ou toxicologiques, les composés organiques volatils, les sulfites, les sulfures et les cyanures.

1.2.2 Échantillonnage composé :

Un échantillon composé est obtenu en combinant dans un même contenant des échantillons instantanés prélevés périodiquement en fonction du temps ou du débit en respectant l'égalité des proportions. Un échantillon composé peut se prélever automatiquement ou manuellement.

On obtient un échantillon composé en fonction du temps en prélevant des échantillons de même volume à intervalles de temps réguliers. On obtient des échantillons composés en fonction du débit en prélevant des échantillons proportionnellement au débit des eaux². Un échantillon composé couvre une période de temps définie en fonction des besoins (généralement de 24 heures).

Un prélèvement composé en fonction du débit s'effectue normalement en utilisant un échantillonneur automatique asservi à un débitmètre selon le principe de volume fixe, à intervalles de temps variables. L'échantillonneur doit être ajusté en fonction du débit pour obtenir un volume équivalent à au moins six prélèvements par heure. Pour atteindre cet objectif, il faut obtenir les renseignements nécessaires pour estimer le débit moyen journalier.

Un prélèvement composé en fonction du temps s'effectue généralement en utilisant un échantillonneur automatique qui prélève et combine des volumes égaux d'échantillons à des intervalles de temps égaux n'excédant normalement pas 10 minutes, soit au moins six échantillons par heure. Dans le cas où l'installation d'un échantillonneur automatique se révélerait difficile ou impossible (comme dans le cas de sites difficiles d'accès ou d'un effluent avec trop de matières solides qui risquent d'obstruer les pompes de l'échantillonneur automatique), des installations particulières peuvent être nécessaires.

Le choix de la méthode à utiliser dépend des objectifs du plan d'échantillonnage. Il peut s'avérer opportun d'utiliser la méthode en fonction du débit, mais en divisant, par exemple, la période de 24 heures en trois périodes de huit heures, lorsque les débits, la nature ou les effluents eux-mêmes sont variables. Le débit des effluents doit toujours être mesuré durant la période de prélèvement, peu importe la méthode utilisée, si le calcul de la charge polluante est nécessaire.

Le volume minimal de chacun des prélèvements pour former un échantillon composé est d'au moins 50 ml afin de s'assurer de la représentativité de l'échantillon prélevé. Dans tous les cas, le volume total prélevé ne doit pas être inférieur à 1,5 fois le volume nécessaire pour effectuer toutes les analyses.

2. Protocole de nettoyage de l'équipement d'échantillonnage :

Le nettoyage efficace de l'équipement d'échantillonnage prévient, réduit et limite les risques de contamination croisée des échantillons pendant une séance d'échantillonnage ou entre ces séances. Cela revêt une importance particulière lorsque l'échantillonnage porte sur des paramètres traces comme les métaux traces ou les constituants organiques présents à l'état de traces. Le nettoyage sert aussi à éliminer les résidus de fabrication, dans le cas d'un nouvel équipement, et à éliminer la poussière et tout autre corps étranger dans le cas d'équipement ayant subi un entreposage ou un transport de longue durée et demandant un nettoyage.

2.1 Nettoyage de l'équipement destiné à l'échantillonnage des composés organiques présents à l'état de traces (par ex. hydrocarbures) :

Effectuer un nettoyage physique par brossage, puis nettoyer à l'aide d'un détergent sans phosphate. Cela élimine toutes les matières particulaires visibles ainsi que les résidus d'huile ou de graisse. Rincer à l'eau du robinet et à l'eau distillée ou désionisée. Cela élimine les résidus de détergent. Rincer avec des solvants organiques (par ex. acétone, hexane ou méthanol). Une procédure courante consiste à rincer d'abord à l'hexane, puis à laisser sécher à l'air, avant de rincer à l'acétone puis de laisser sécher à l'air. L'équipement devrait être soigneusement rincé avec le solvant, et il faut veiller à ce que ce dernier entre en contact avec toutes les surfaces susceptibles de toucher l'échantillon. Idéalement, les deux procédures devraient être effectuées sous une hotte. Effectuer plusieurs rinçages à l'eau distillée ou désionisée (3 à 5 rinçages). Au moins le dernier rinçage doit être fait à l'eau désionisée. Afin d'éliminer tous les résidus de solvant, veiller à ce que l'eau entre en contact avec toutes les surfaces susceptibles de toucher l'échantillon. Laisser sécher dans un endroit propre, sur une surface propre recouverte de papier d'aluminium neuf et propre (rincé à l'hexane et à l'acétone). Éviter les zones où il y a de la poussière ou des émanations.

Envelopper l'équipement de papier d'aluminium neuf et propre et l'entreposer dans des sacs en plastique propres de type Ziploc. Inscrive sur le sac la date du nettoyage ainsi que les initiales de la personne ayant procédé au nettoyage. Entreposer et transporter l'équipement nettoyé dans un contenant propre et dans un endroit propre. Éliminer tous les déchets d'hexane et d'acétone dans une cuve à déchets destinée aux solvants organiques, et entreposer dans une zone pour déchets dangereux en attendant les procédures d'élimination appropriées.

3. Prélèvement des échantillons :[8]

3.1 Conditions générales du prélèvement :

Le prélèvement devra être représentatif des flux de l'établissement. Le volume prélevé devra être conforme avec les quantités nécessaires pour réaliser les analyses sous accréditation.

En cas d'intervention de l'exploitant ou d'un sous-traitant pour le prélèvement, le nombre, le volume unitaire, le flaconnage, la préservation éventuelle et l'identification des échantillons seront obligatoirement définis par le prestataire d'analyse et communiqués au préleveur. Le laboratoire d'analyse fournira les flaconnages (prévoir des flacons supplémentaires pour les blancs du système de prélèvement).

Les échantillons seront répartis dans les différents flacons fournis par le laboratoire selon les prescriptions des méthodes officielles en vigueur, spécifiques aux substances à analyser et/ou à la norme NF EN ISO 5667-3. Les échantillons acheminés au laboratoire dans un flaconnage d'une autre provenance devront être refusés par le laboratoire.

Le prélèvement doit être adressé afin d'être réceptionné par le laboratoire d'analyse au plus tard 24 heures après la fin du prélèvement, sous peine de refus par le laboratoire.

3.2 Mesure de débit en continu :

La mesure de débit s'effectuera en continu sur une période horaire de 24 heures, suivant les normes en vigueur figurant dans le FDT-90-523-2 et les prescriptions techniques des constructeurs des systèmes de mesure.

3.3 Prélèvement continu sur 24 heures à température contrôlée :

Ce type de prélèvement nécessite du matériel spécifique permettant de constituer un échantillon pondéré en fonction du débit.

Les matériels permettant la réalisation d'un prélèvement automatisé en fonction du débit ou du volume écoulé, sont :

- des échantillonneurs monoflacons fixes ou portatifs, constituant un seul échantillon moyen sur toute la période considérée,
- ou des échantillonneurs multiflacons fixes OU portatifs, constituant plusieurs échantillons (en général 4, 6, 12 ou 24) pendant la période considérée. Si ce type d'échantillonneurs est mis en oeuvre, les échantillons devront être homogénéisés pour constituer l'échantillon moyen avant transfert dans les flacons destinés à l'analyse.

Les échantillonneurs utilisés devront réfrigérer les échantillons pendant toute la période considérée.

Dans le cas où il s'avérerait impossible d'effectuer un prélèvement proportionnel au débit de l'effluent, le préleveur pratiquera un prélèvement asservi au temps, ou des prélèvements ponctuels si la nature des rejets le justifie (par exemple rejets homogènes en batchs). Dans ce cas, le débit et son évolution seront estimés par le préleveur en fonction des renseignements collectés sur place (compteurs d'eau, bilan hydrique, etc). Le préleveur devra lors de la restitution préciser la méthodologie de prélèvement mise en oeuvre.

Le positionnement de la prise d'effluent devra respecter les points suivants :

- prise d'eau sans crépine, au milieu, dans le sens de l'écoulement, dans une zone turbulente,
- à mi-hauteur de la colonne d'eau (idéalement à 40 % de la profondeur en partant du radier),
- à une distance suffisante des parois pour éviter une contamination des échantillons par les dépôts ou les biofilms qui s'y développent.

3.4 Echantillon :

La représentativité de l'échantillon est difficile à obtenir dans le cas du fractionnement de certaines eaux résiduaires en raison de leur forte hétérogénéité, de leur forte teneur en matières en suspension ou en matières flottantes. Un système d'homogénéisation pourra être utilisé dans ces cas. Il ne devra pas modifier l'échantillon.

Le conditionnement des échantillons devra être réalisé dans des contenants conformes aux méthodes officielles en vigueur, spécifiques aux substances à analyser et/ou à la norme NF EN ISO 5667-3. [7]

4. conservation des échantillons :

4.1 Considérations générales :

Toutes les eaux en particulier les eaux résiduaires, sont susceptibles de se modifier par suite de réactions physiques, chimiques ou biologiques qui peuvent avoir lieu entre l'instant du prélèvement et le début d'analyse. La nature et l'intensité de ces réaction sont souvent telles que, si les précaution nécessaires ne sont pas prises pendant l'échantillonnage, le transport et le stockage, les concentrations déterminées peuvent être différentes ce qu'elle étaient au moment du prélèvement.

L'importance de ces modification dépend de la nature chimique et biologique de l'échantillon, de sa température, de son exposition à la lumière, de la nature du récipient qui le contient , du temps qui sépare le prélèvement de l'analyse , et des conditions auxquelles il est soumis.[4]

4.2 Précautions à prendre :

4.2.1 Choix du récipient :

Une fois prélevés, les échantillons doivent être transférés dans des contenants également appropriés aux analyses envisagées dans le respect des spécifications indiquées (tableau 3).

Les bouchons doivent permettre la fermeture hermétique des contenants.

Tableau 3 : principaux matériaux du récipient. [6]

Récipients	Utilisation
Verre	Analyses organiques (prélèvement de matières dangereuses), le verre étant inerte en présence de la plupart des substances.
Verre ambré	Empêche la photodégradation ; faute de verre ambré, protéger les échantillons de la lumière.
Plastique ou téflon	Solutions alcalines fortes, acide fluorhydrique et échantillons de mercure.
Téflon ou verre	Echantillons et milieux organiques
Polyéthylène haute densité	Métaux (sauf le mercure) pour la plupart des échantillons et milieux inorganiques
Verre, polyéthylène ou polypropylène	Echantillon pour essais biologique.

4.2.2 Conservation et transport des échantillons :

Pour leur transport, les échantillons doivent être déposés à l'abri de la lumière, dans une boîte rigide comme une glacière. Pour les protéger des chocs, il est souhaitable d'immobiliser les échantillons par du matériel de remplissage. Le formulaire de demande d'analyse et tout autre document pertinent pour le laboratoire peuvent être déposés à l'intérieur, si possible dans un sac ou un plastique protecteur. Les échantillons sont transportés à la température ambiante et n'ont pas à être refroidis. Il faut prendre les précautions pour éviter que les échantillons subissent des températures extrêmes. [5]

5. Exemple d'échantillon pour l'analyse des hydrocarbures :

Nature du récipient : doit être en verre lavé au solvant.

Volume et technique de remplissage : 1000ml, ne pas pré-rincer le récipient avec l'échantillon ; les analytes adhèrent à la paroi du flacon. ne pas remplir complètement le récipient.

Technique de conservation : Acidifier à un PH compris entre 1 et 2 avec H_2SO_4 ou HCl .

Durée de conservation maximale recommandée avant l'analyse : 1 mois.[4]

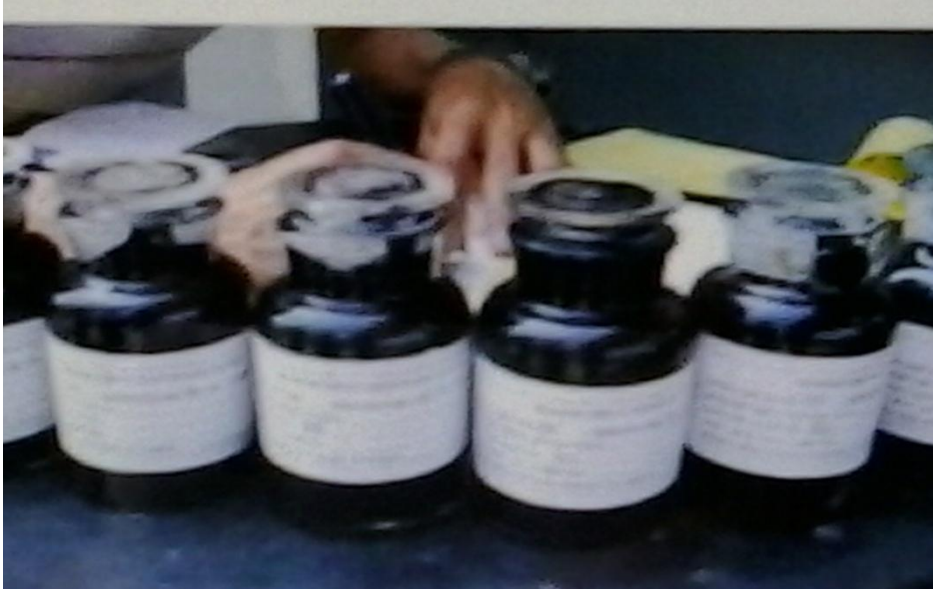


Figure 3 : Echantillons pour l'analyse d'hydrocarbures bien étiquetés dans des récipients de verre à col large.

Introduction :

L'analyse des composés organiques ne peut pas se faire de façon générale par introduction directe de l'échantillon. Il faut extraire les composés de la matrice au préalable et les transférer dans un solvant qui soit compatible avec la méthode de détermination choisie (chromatographie en phase liquide ou en phase gazeuse) et qui va permettre une phase de concentration afin de pouvoir quantifier le composé.

Les méthodes séparatives (l'extraction liquid-liquid et la chromatographie en phase gazeuse) principalement rencontrées dans laboratoires d'analyse sont présentées ci-après .

1.L'EXTRACTION :

1. Généralité sur l'extraction :

L'extraction est une technique de séparation en génie chimique, elle utilise un moyen d'extraction pour séparer sélectivement un ou plusieurs composés d'un mélange sur la base de ces propriétés chimiques et/ou physiques. Le moyen d'extraction doit être non ou peu miscible avec les composants principaux du mélange alors que le composé à extraire doit posséder plus d'affinité avec le moyen d'extraction qu'avec les composants principaux du mélange. Suivant la manière et le moyen utilisé, on a plusieurs techniques.

1.1 Techniques d'extraction : [1]

1.1.1 Extraction solide/liquide (SPE) :

Ce mode d'extraction présente des avantages sur le plan économique et sécuritaire : facilité de mise en œuvre, volume de solvants plus faible, gain de temps en manipulation, possibilité d'automatisation.

Cette méthode consiste à faire percoler l'échantillon d'eau sur un adsorbant (conditionné en cartouche ou en disque). Les composés se fixent sur le support et sont ensuite récupérés par le passage d'un ou plusieurs solvants organiques (quelques millilitres).

1.1.2 Extractions SPME et SBSE :

D'autres techniques basées sur le principe solide/liquide ont émergées : la micro-extraction en phase solide SPME (Solid Phase MicroExtraction) et la technique SBSE (Stir Bar Sorptive extraction).

Le principe de la micro-extraction sur phase solide repose sur l'exposition à l'échantillon (liquide ou gazeux) d'une petite fibre de silice fondue recouverte d'une phase solide appropriée. La fibre est soit introduite directement dans l'échantillon s'il s'agit de liquide ou de gaz, soit exposée à l'espace de tête pour les échantillons liquides plus complexes. Après

extraction, la fibre sur laquelle sont fixés les polluants d'intérêt, est rétractée dans une aiguille en inox. La récupération des composés pour analyse (désorption) se fait par voie thermique dans l'injecteur d'un chromatographe en phase gazeuse ou par entraînement par la phase mobile si l'analyse est réalisée par chromatographie en phase liquide.

La technique d'extraction sur barreaux SBSE consiste à plonger dans l'échantillon d'eau (ou dans la phase gazeuse) un barreau aimanté revêtu de verre et recouvert d'une phase adsorbante (PDMS). Le barreau est ensuite directement introduit dans l'équipement analytique pour être désorbé.

1.1.3 La micro-extraction liquide-liquide SDME :

La micro-extraction liquide-liquide, ou SDME (single drop micro extraction) : c'est une miniaturisation du procédé d'extraction liquide-liquide traditionnelle, où le rapport solvant / phase aqueuse est fortement réduit. Les substances sont extraites par une micro-goutte de solvant organique formée à l'extrémité d'une aiguille de seringue, soit en immersion ou en mode espace de tête. Après extraction, la micro-goutte est rentrée dans l'aiguille et est transférée vers un chromatographe en phase gazeuse pour analyse.

2. EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE :

2.1 Présentation :

L'extraction liquide-liquide ou LLE (*Liquid-Liquid Extraction*) est une opération fondamentale de transfert de matière entre deux phases liquides non miscibles. Elle consiste à extraire une ou plusieurs molécules (les *solutés*) d'un milieu liquide (la *solution*) au contact d'un solvant dans lequel les solutés sont solubles. Le solvant qui contient alors les solutés est désigné sous le terme d'*extrait*, et la solution qui a perdu la majorité de ces mêmes constituants est appelée *raffinat*. Cette opération est fréquemment utilisée pour séparer d'un mélange liquide des constituants dont les volatilités sont faibles ou très voisines, ou qui donnent des azéotropes. [2-3]

Pour que l'opération soit réalisable il est nécessaire :

- que les deux phases ne soient pas complètement miscibles.
- que leurs masses volumiques soient différentes.
- qu'il n'existe pas de réactions chimiques entre les divers constituants du mélange.

2.2 Principe

a . Processus d'extraction :

L'extraction liquide-liquide est réalisée par le contact intime du solvant avec la solution dans des appareils destinés à mélanger les deux phases (ampoules à décanter,

colonnes, mélangeurs...). La séparation des phases s'obtient ensuite par décantation gravimétrique ou centrifuge.

Le passage du soluté dans le solvant aboutit à un équilibre dans la composition des phases. L'obtention de cet équilibre est liée à la vitesse de diffusion du soluté d'une phase à l'autre. Les vitesses d'extraction sont d'autant plus grandes que les différences de concentration en soluté des deux phases sont importantes et que la surface d'échange entre les phases est grande. L'agitation du milieu a pour effet d'augmenter la surface de contact entre les phases et de favoriser la diffusion du soluté au sein de chacune d'elles.[3]

La séparation ou décantation comprend la coalescence des fines gouttelettes de la phase dispersée en grosses gouttes, le regroupement de ces gouttes et leur rassemblement en une phase continue, distincte de l'autre. La décantation est d'autant plus rapide que les liquides ont des tensions superficielles élevées, et des masses volumiques suffisamment éloignées. Les différentes étapes de l'extraction liquide-liquide sont représentées sur la (Figure 4)

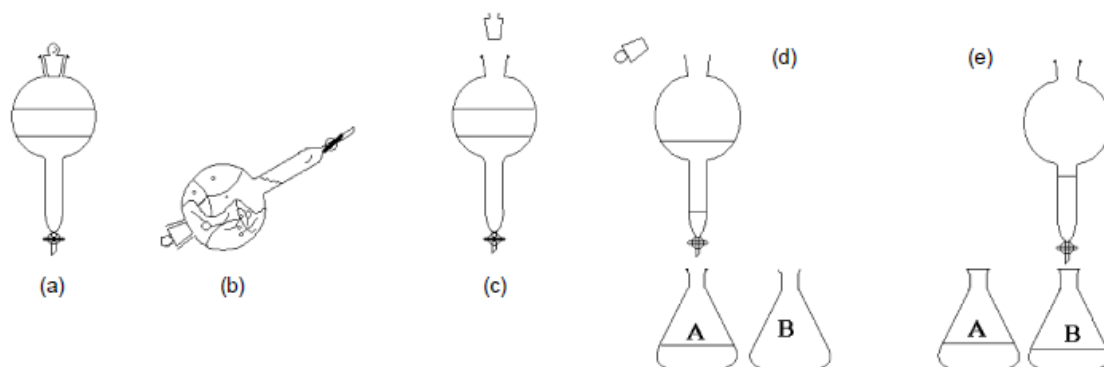


Figure 4. Extraction liquide-liquide dans une ampoule à décanter.

(a) Ajout du solvant à la solution.

(b) Agitation pour augmenter la surface d'échange entre les deux phases.

(c) Séparation des deux phases par décantation. (d) Récupération du raffinat

(si la densité de la solution est supérieure à celle du solvant). (e) Récupération de l'extrait

Bien que le principe de l'extraction liquide-liquide paraisse simple, sa mise en place est assez complexe, car il faut choisir le système liquide-liquide et l'appareil qui donneront les meilleures performances pour un soluté donné.

b. Constante de distribution

La distribution d'un soluté entre les deux phases à l'équilibre est donnée par la constante de distribution D . Cette grandeur est définie comme le rapport des concentrations du soluté entre l'extrait : S_E et le raffinat : S_R lorsque l'équilibre est atteint (1).[4]

$$D = \frac{S_E}{S_R} \quad (1)$$

La constante D est liée à la température et à la nature de l'analyte et du solvant. Elle est peu influencée par la pression.

c. Efficacité de l'extraction

L'efficacité E de l'extraction représente la quantité de soluté extraite par rapport à la quantité totale de soluté dans les deux phases (2) :

$$E = \frac{S_E V_E}{S_E V_E + S_R V_R} = \frac{D}{D + \frac{V_R}{V_E}} \quad (2)$$

V_E et V_R sont respectivement les volumes d'extrait et de raffinat

L'efficacité d'une extraction peut être améliorée en augmentant le volume de solvant utilisé. Le volume de solvant est généralement trois fois supérieur au volume de la solution à extraire.[4]

d. Extractions multiples

Une autre possibilité pour augmenter l'efficacité d'une extraction consiste à effectuer des extractions multiples : le raffinat obtenu lors de la précédente extraction devient la nouvelle solution à extraire. On note W_i la quantité de matière initiale, W_r la quantité de matière restante et n le nombre d'extractions (3) :

$$W_r = W_i \left(\frac{V_R}{D \cdot V_E + V_R} \right)^n \quad (3)$$

Cette méthode permet d'extraire une plus grande quantité de soluté avec un volume de solvant très inférieur à celle nécessaire à une extraction simple. Il est fréquent que trois extractions successives permettent de récupérer la quasi-totalité du soluté. En milieu industriel, où les extractions se font en flux continu, les extractions multiples sont réalisées grâce à l'utilisation de plateaux.[4]

I I. CHROMATOGRAPHIE :

1. Généralité :

1.1. Historique :

C'est en 1906 que le terme de chromatographie (du grec *krôma*, couleur et *graphein*, écrire) est apparu suite à l'expérience du botaniste russe Mikhaïl Semenovic Tswett qui sépara les pigments végétaux colorés d'épinard sur une colonne remplie de carbonate de calcium et d'alumine à l'aide d'éther de pétrole. Il a alors observé la formation de bandes de couleurs différentes (vert, orange, jaune...) sur la colonne. Il a également défini les termes :

Chromatogramme , élution et rétention.

En 1931, Khun et Lederer utilisent la méthode de Tswett, pratiquement oubliée, pour réaliser une séparation préparative des carotènes et des xanthophylles qui marque la redécouverte de la chromatographie, qui se développe ensuite rapidement grâce aux travaux de Brockmann, Karrer, Winterstein et Zechmeister[5-6].

En 1941, Martin et Synge développent la pratique et la théorie de la chromatographie [7] ,ils sont récompensés en 1952 par le Prix Nobel de Chimie pour leurs travaux sur la chromatographie de partage sur gel de silice.

Les techniques chromatographiques telles qu'on les connaît aujourd'hui ont été développées en 1952 pour la chromatographie en phase gazeuse par Martin et James [8] , et en 1967 pour la chromatographie liquide haute pression, qui s'appellera ensuite chromatographie liquide à haute performance (HPLC), avec les travaux de Huber et Huzsman [9].

Depuis la mise en place de ces techniques séparatives, les colonnes utilisées n'ont cessé d'évoluer : la première séparation chirale sur une colonne HPLC a été rapportée en 1979 ; la taille des particules des colonnes HPLC ne cesse de diminuer pour en accroître les .

Performances .

1.2. Principes :

a. Principe général de la chromatographie :

La chromatographie est une technique analytique qui permet la séparation des constituants d'un mélange en phase homogène liquide ou gazeuse. Le principe repose sur l'équilibre de concentrations des composés présents entre deux phases en contact : la phase stationnaire (emprisonnée dans la colonne) et la phase mobile qui se déplace. La séparation est basée sur l'entraînement différentiel des constituants présents dans la colonne. Ces derniers la parcourent avec des temps proportionnels à leurs propriétés intrinsèques (taille, structure...) ou

à leur affinité avec la phase stationnaire (polarité...). A leur arrivée en bout de colonne, le détecteur mesure en continu la quantité de chacun des constituants du mélange [10].

La chromatographie peut être analytique ou préparative. Dans le cas de la chromatographie analytique, l'objectif est d'identifier des solutés qualitativement et/ou quantitativement. Pour cela, on associe la chromatographie à d'autres techniques analytiques chimiques ou physico-chimiques :

C'est le couplage. La chromatographie préparative est utilisée lorsque l'on désire purifier un produit, soit à l'issue d'une synthèse, soit dans le but d'utiliser d'autres techniques analytiques, comme la RMN par exemple.

Il existe deux grands types de chromatographie, en fonction de la phase mobile utilisée : la chromatographie en phase gazeuse (GC) et la chromatographie en phase liquide (LC), qui regroupe la chromatographie sur colonne à pression atmosphérique, ou sous pression (communément nommée HPLC pour *High Performance Liquid Chromatography*), la chromatographie d'échange d'ions, d'exclusion stérique ou encore la chromatographie sur couche mince.

b. Grandeurs utilisées en chromatographie :

Les grandeurs utilisées en chromatographie pour caractériser une méthode de séparation concernent essentiellement la colonne [11].

Facteur de capacité :

Le facteur de capacité k' permet de s'affranchir des paramètres géométriques de la colonne pour exprimer le temps de rétention t_r d'un analyte de façon relative par rapport à t_0 , temps mort de la colonne :

$$k' = \frac{t_r - t_0}{t_0} \quad (1)$$

$$t_r = t_0(1 + k') \quad (2)$$

Sélectivité :

La sélectivité α est une grandeur qui permet de caractériser la distance qui sépare le sommet de deux pics chromatographiques consécutifs 1 et 2 :

$$\alpha = \frac{t_{r2} - t_0}{t_{r1} - t_0} = \frac{k'_2}{k'_1} \quad (3)$$

Efficacité :

L'efficacité d'une colonne est caractérisée par son nombre de plateaux théoriques N .

Afin de pouvoir comparer les efficacités de séparation de colonnes de longueurs L différentes, on définit la hauteur équivalente à un plateau théorique H :

$$N = 16 \left(\frac{t_r}{\omega} \right)^2 = 5.54 \left(\frac{t_r}{\sigma} \right)^2 \quad (4)$$

$$H = \frac{L}{N} \quad (5)$$

ω : Largeur du pic à la base.

σ : largeur du pic à mi-hauteur.

Résolution :

La résolution R_s mesure la séparation qu'il existe entre deux pics chromatographiques. Plus R_s est grand, meilleure est la séparation. Si les pics chromatographiques sont gaussiens, la séparation est pratiquement complète pour $R_s = 1$ (2 % de recouvrement entre les deux pics).

$$R_s = 2 \frac{(t_2 - t_1)}{\omega_2 + \omega_1} \quad (6)$$

c. Objectif d'une méthode chromatographique :

Lorsqu'il développe une méthode, l'objectif du chromatographe est triple : obtenir des pics chromatographiques les plus fins possible (grande efficacité), les mieux séparés possibles (bonne résolution), en un temps d'analyse minimum. La notion de résolution est directement liée à celles d'efficacité et de séparation. De l'efficacité de la colonne dépend la dispersion de l'ensemble des molécules d'un soluté autour de son temps de rétention : meilleure est l'efficacité et plus fins sont les pics chromatographiques.

La qualité de la séparation dépend également des rétentions relatives des différents analytes en mélange. La résolution augmente avec la longueur de la colonne, au détriment du temps d'analyse et de l'efficacité.[12]

2. Chromatographie en phase gazeuse :

2.1 Définition :

La chromatographie en phase gazeuse c'est une chromatographie de partage dans laquelle la phase mobile est un gaz. elle constitue la méthode la plus puissante et la plus fine pour séparer , identifier et quantifier les corps gazeux ou volatilisables .[13]

2.2 Principe et appareillage :

La chromatographie en phase gazeuse ou CPG s'applique à des échantillons gazeux ou susceptibles d'être volatilisés par élévation de la température.

Cette technique s'applique donc aux molécules de bas poids moléculaires ($PM < 500 \text{ g/mol}$) et aux composés stables avec la température.

Dans cette technique chromatographique :

- la phase stationnaire est soit un liquide soit un solide.
- la phase mobile est un gaz qui balaie en permanence la colonne et qui est encore appelé gaz vecteur.

Un appareil de CPG comprend différents modules : une source de gaz, une chambre d'injection, un four dans lequel est placée une colonne, un détecteur et un système d'acquisition des données. [14]

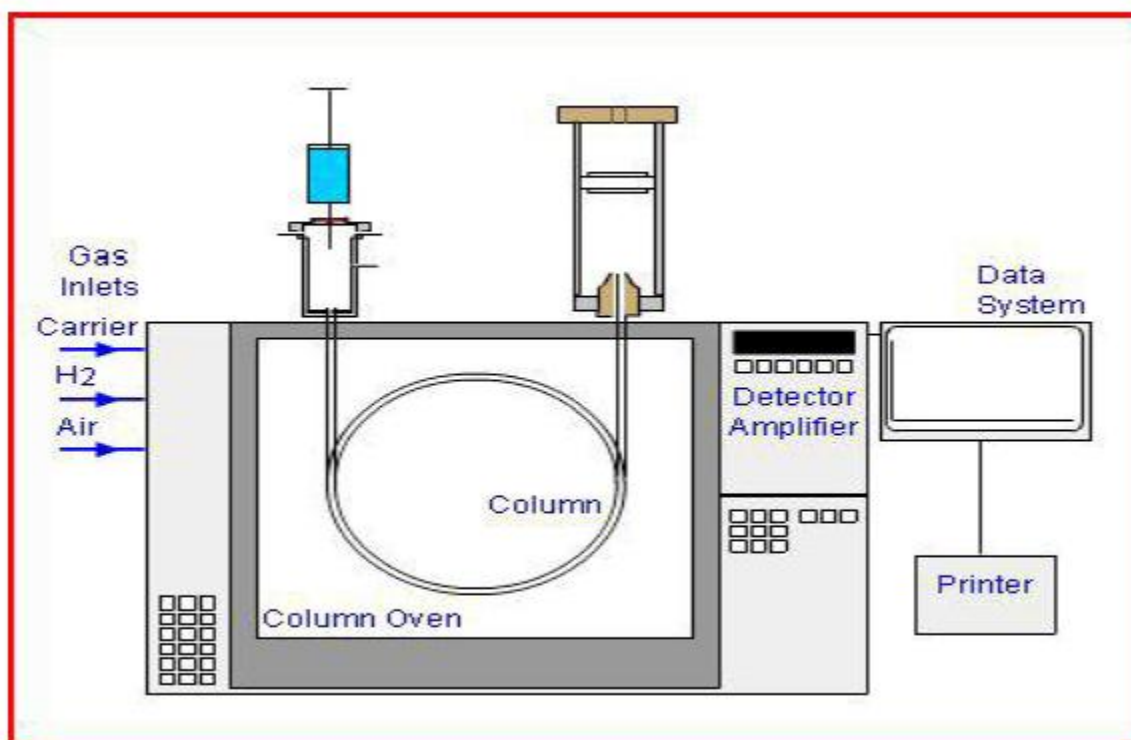


Figure 5 : Chromatographe en Phase Gazeuse

2.2.1 Le gaz vecteur :

On utilise comme phase mobile l'un des trois gaz suivants : l'hélium, le diazote ou le dihydrogène. Ce gaz vecteur doit être exempt de traces d'hydrocarbures, de vapeur d'eau et

de dioxygène qui se comportent comme des impuretés préjudiciables pour certaines phases stationnaires polaires et qui réduisent la sensibilité des détecteurs.

2.2.2 Système d'injection :

La chambre d'injection possède une double fonction :

- provoquer la volatilisation instantanée des échantillons liquides.
- assurer un mélange homogène de la vapeur ainsi formée et du gaz vecteur.

2.2.2.1 Prélèvement de l'échantillon :

Les échantillons sont toujours injectés en petites quantités (1 à 10 μl), à des concentrations pas trop élevées. Les systèmes d'injection sont soit manuels, soit automatisés.

2. 2.2.1.1 En mode manuel :

Les échantillons liquides sont introduits dans l'appareil avec une micro-seringue.

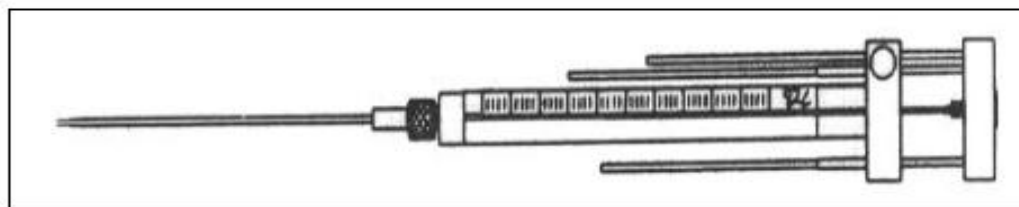


Figure 6 : Seringue Chromatographique

2.2.2.1.2 En mode automatique :

Les constructeurs proposent des injecteurs automatiques pour lesquels les mouvements de la seringue sont automatisés. Les échantillons sont placés sur un carrousel porte échantillons, et l'automatisation permet de contrôler de façon fiable et reproductible :

- la phase de prélèvement,
- l'introduction rapide dans l'injecteur,
- le rinçage de la seringue.

2.2.2.2 Les Injecteurs

La phase d'injection est une étape importante de l'analyse. L'introduction trop lente des échantillons cause souvent un élargissement des pics et réduit la résolution. Les caractéristiques des injecteurs ainsi que les modes d'injection diffèrent suivant les types de colonnes auxquelles ils sont connectés.

2.2.2.2.1 Les injecteurs par vaporisation directe :

Ce type d'injecteur est utilisé pour les colonnes remplies et pour les colonnes capillaires de 530 μm qui nécessitent un débit de gaz vecteur de plus de 10 ml/min. L'échantillon est prélevé à l'aide d'une micro-seringue puis injecté à travers un septum en élastomère dans une

chambre de vaporisation située au début de la colonne. La chambre d'injection est habituellement maintenue à 50°C au-dessus du point d'ébullition du constituant le moins volatil de l'échantillon.

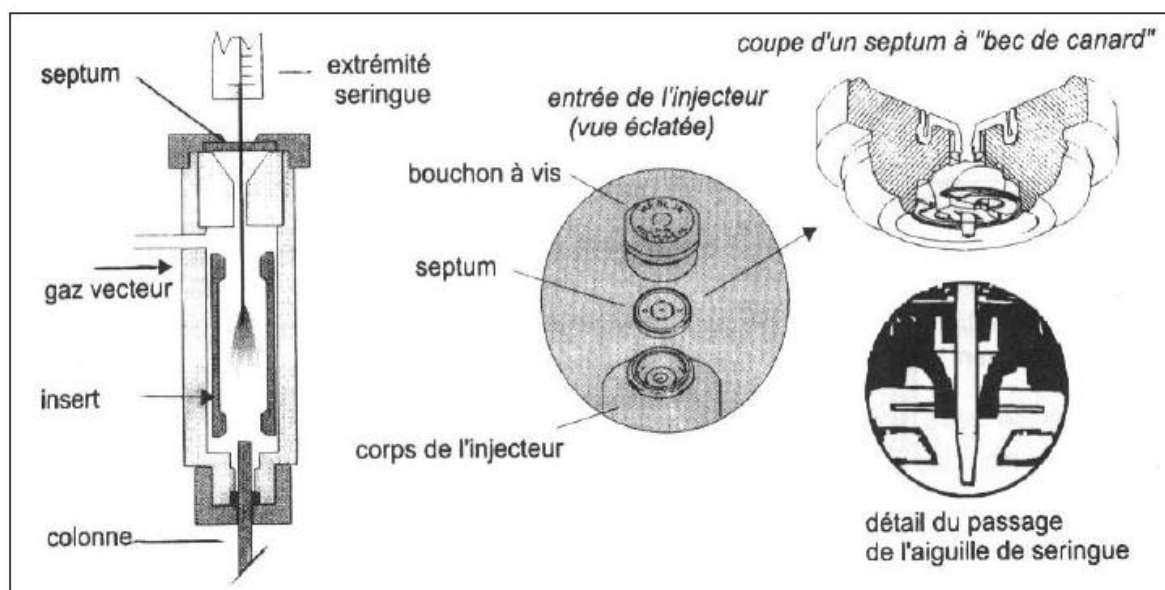


Figure 7 : Injecteur à vaporisation directe

Ces injecteurs sont constitués d'un tube métallique doublé d'un chemisage en verre balayé par le gaz vecteur et chauffé à la température de consigne. L'une des extrémités de l'injecteur est obturée par le septum pour permettre le passage de l'aiguille de la micro-seringue, l'autre extrémité est raccordée à la colonne. La totalité de l'échantillon injecté part dans la colonne en quelques secondes.

2.2.2.2.1.1 Injecteurs *split/splitless* :

Ces injecteurs sont utilisés pour les colonnes capillaires à faible débit car les volumes introduits avec la micro-seringue sont souvent trop importants pour ce type de colonne et peuvent les saturer. On utilise alors des injecteurs pouvant fonctionner avec deux modes : avec ou sans division (*split ou splitless*).

En mode *split* : le gaz vecteur arrive avec un grand débit dans la chambre de vaporisation. Une vanne de fuite sépare le courant gazeux en deux parties dont la plus petite est la seule à pénétrer dans la colonne. Un dispositif règle le débit de fuite (généralement entre 50 et 100 ml/min) et le facteur de division varie entre 1/20ème et 1/500ème (95 à 99.8%).

En mode *splitless* : Ce mode d'injection est réservé à l'analyse de traces.

On injecte l'échantillon avec la vanne de fuite fermée durant 0.5 à 1 minute afin que les composés vaporisés en même temps que le solvant se concentrent sur les premiers centimètres

de la colonne. Puis l'ouverture de la vanne de fuite élimine ensuite de l'injecteur les composés moins volatils qui nuiraient à l'analyse.

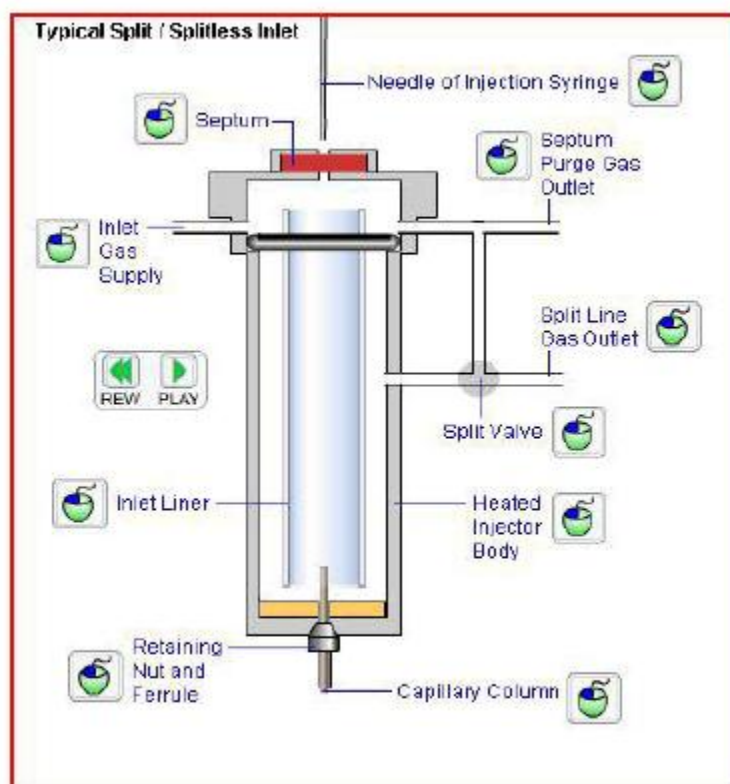


Figure 8: Injecteur Split/Splitless

2.2.3 Le four :

La température de la colonne est un paramètre important qui doit être contrôlée à quelques dixièmes de degré. C'est pourquoi on place la colonne dans un four qui est une enceinte thermostatée. L'atmosphère de ce four d'inertie thermique faible, est agitée en permanence par une ventilation forcée.

Le four peut fonctionner :

- soit en isotherme avec une régulation de température de 40 à 450°C stabilisée au 1/10ème de degré,
- soit en programmation de température pour l'analyse d'échantillons contenant une gamme étendue de points d'ébullition ou des produits au temps de rétention différents

2.2.4 Les colonnes :

Il existe deux types de colonnes, les colonnes remplies (ou colonnes à garnissage) et les colonnes capillaires. Elles n'offrent pas les mêmes performances. Pour les colonnes remplies, la phase stationnaire est immobilisée par imprégnation ou par réaction chimique avec le

support poreux. Pour les colonnes capillaires, une faible épaisseur de phase stationnaire est soit déposée, soit greffée sur la surface interne de la colonne. [15]

2.2.5 Les phases stationnaires :

En chromatographie gazeuse on retrouve deux types de phases :

- Les phases stationnaires liquides (les plus courantes)
- Les phases stationnaires solides.

2.2.6 Les détecteurs :

Les détecteurs décèlent la présence des substances chromatographiées dans le gaz vecteur au fur et à mesure de leur élution. Ils sont toujours placés en sortie de colonne. Ces substances modifient une propriété chimique ou physique du gaz et ces variations sont transformées par le détecteur en signaux électriques qui sont amplifiés et transcrits sous forme d'un graphique.

Un détecteur idéal doit présenter les caractéristiques suivantes :

- bonne sensibilité
- bonne stabilité et reproductibilité
- réponse linéaire qui s'étend sur plusieurs puissances de dix
- large domaine de températures de fonctionnement (de la température ambiante jusqu'à 400°C)
- temps de réponse rapide
- grande fiabilité et souplesse d'emploi.

Aucun détecteur ne remplit toutes ces conditions. Le choix du détecteur sera fonction de l'analyse effectuée. On peut répartir les détecteurs en trois groupes :

- les détecteurs qui ne donnent que le temps de rétention. Certains sont non spécifiques, d'autres sont spécifiques à une certaine catégorie de composés.
- les détecteurs qui donnent en plus des informations structurales sur les composés détectés.

Introduction :

Les plans d'expériences permettent d'organiser au mieux les essais qui accompagnent une recherche scientifique ou des études industrielles [1]. Ils sont applicables à de nombreuses disciplines et à toutes les industries à partir du moment où l'on recherche le lien qui existe entre une grandeur d'intérêt, y , et des variables, x_i . Il faut penser aux plans d'expériences si l'on s'intéresse à une fonction du type : $y = f(x)$.

Avec les plans d'expériences on obtient le maximum de renseignements avec le minimum d'expériences. Pour cela, il faut suivre des règles mathématiques et adopter une démarche rigoureuse [2]. Il existe de nombreux plans d'expériences adaptés à tous les cas rencontrés par un expérimentateur. Les principes fondamentaux de cette science seront indiqués et les principaux plans seront passés en revue.

1. Notion des plans d'expériences :

1.1 Définition d'un plan d'expérience :

Les plans d'expériences constituent essentiellement une stratégie de planification d'expérience afin d'obtenir des conclusions solides et adéquates de manière efficace et économique. la méthodologie des plans d'expériences se base sur le fait qu'une expérience convenablement organisée, conduira fréquemment à une analyse et à une interprétation statistique relativement simple des résultats (Norme ISO 3534-3).

1.2 Historique :

La méthodologie des Plans d'Expériences (MPE) est une méthode qui a été Initiée dans les années 20 par Sir R. A. Fisher (statisticien anglais - 1925). Les Premiers utilisateurs de cette méthode furent les agronomes qui ont vite compris l'intérêt des plans d'expériences. Vers les années soixante, grâce aux travaux de Taguchi, les plans d'expériences sont utilisés au Japon dans l'industrie pour améliorer la variabilité des procédés. Après le Japon les plans d'expériences sont utilisés aux Etats Unis dans les années 80 et en Europe dans les années 90. [3]

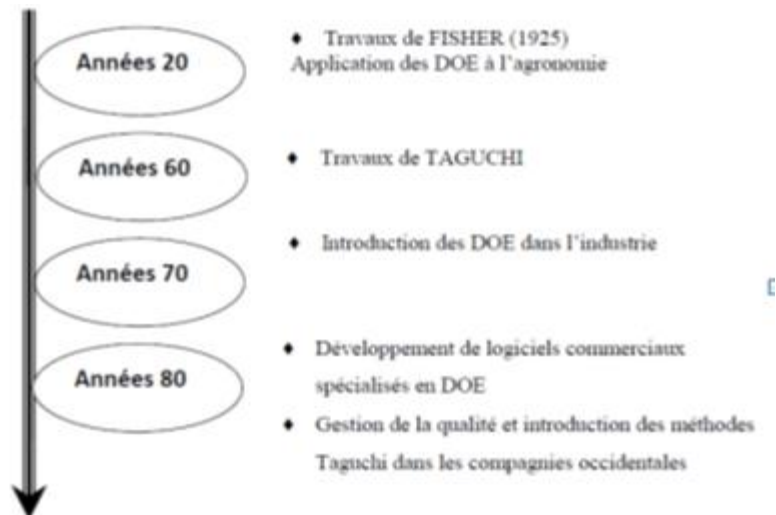


Figure 9 : Aperçu historique.

1.3 Intérêts des plans d'expériences :

Les plans d'expériences sont utilisés dans les études industrielles en recherche développement. Ils interviennent dans de nombreux domaines industriels. On peut notamment citer :

- industries chimiques, pétrochimiques et pharmaceutiques
- industries mécaniques et automobiles
- industries métallurgiques

Leur utilisation vise aux buts suivants :

- détermination des facteurs clés dans la conception d'un nouveau produit ou d'un nouveau procédé.
- optimisation des réglages d'un procédé de fabrication ou d'un d'appareil de mesure .
- prédiction par modélisation du comportement d'un procédé

Les plans d'expériences s'inscrivent dans une démarche générale d'amélioration de la qualité.[4].

Les Principaux avantages par rapport aux méthodes habituelles d'expérimentation :

- diminution du nombre des essais,
- possibilité d'étudier un très grand nombre de facteurs,
- détection d'éventuelles *interactions* entre facteurs,
- *modélisation* très aisée des résultats,
- détermination des résultats avec une bonne précision. [5].

1.4 Vocabulaire de base :

1.4.1 Facteurs :

Un facteur est un paramètre ou un état du système étudié (phénomène ou procédé) dont la variation est susceptible de modifier le fonctionnement de ce système. [6].

Parmi les facteurs on distinguera:

- les facteurs contrôlables qui dépendent directement du choix du technicien (pression, température, matériau ...).
- les facteurs non contrôlables qui varient indépendamment du choix du technicien (conditions climatiques, environnement d'utilisation...).
- les facteurs d'entrée dont on cherche à analyser une influence (matière première, vitesse d'agitation, température, rendement ...)

Les facteurs étudiés dans un plan d'expériences sont bien entendu les facteurs d'entrée. Un facteur est une grandeur le plus souvent mesurable mais il peut s'agir d'une grandeur qualitative comme les différents lots d'une matière première.[4]

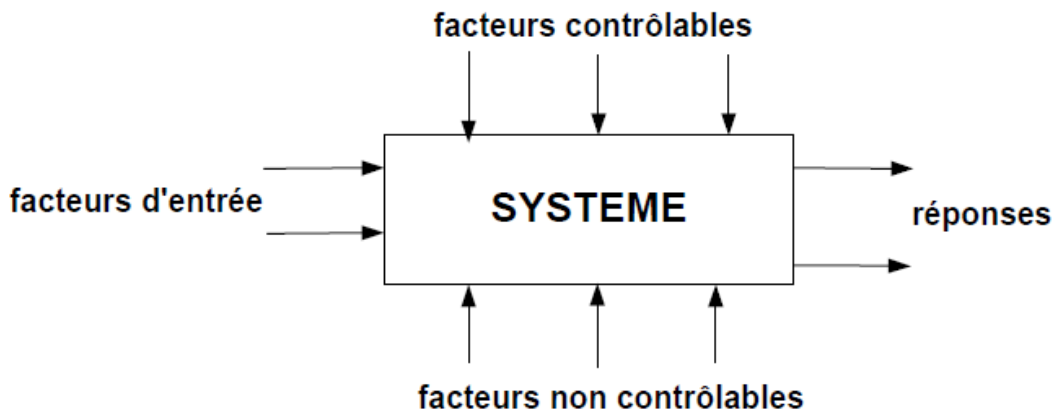


Figure 8 : types de facteurs.

1.4.2 Réponse :

Une réponse expérimentale est une manifestation mesurable que l'on observe lorsque l'on fait varier les paramètres étudiés. Un phénomène peut être éventuellement décrit par plusieurs réponses expérimentales [7] .

1.4.3 Notion d'espace expérimental :[8]

Un expérimentateur qui lance une étude s'intéresse à une grandeur qu'il mesure à chaque essai. Cette grandeur s'appelle la **réponse**, c'est la grandeur d'intérêt. La valeur de cette grandeur dépend de plusieurs variables. Au lieu du terme «variable» on utilisera le mot

facteur. La réponse dépend donc de un ou de plusieurs facteurs. Le premier facteur peut être représenté par un axe gradué et orienté (Figure 11). La valeur donnée à un facteur pour réaliser un essai est appelée **niveau**. Lorsqu'on étudie l'influence d'un facteur, en général, on limite ses variations entre deux bornes. La borne inférieure est le niveau bas. La borne supérieure est le niveau haut.

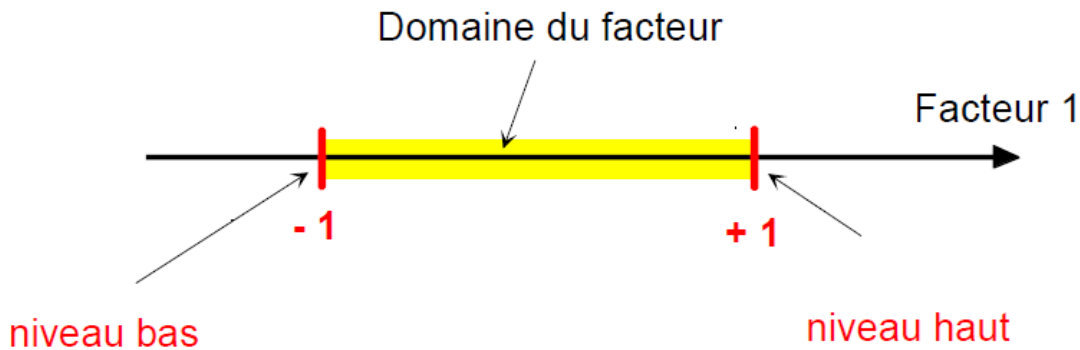


Figure 11 : Le niveau bas du facteur est noté par -1 et le niveau haut par $+1$. Le domaine de variation du facteur est constitué de toutes les valeurs comprises entre le niveau bas et le niveau haut.

L'ensemble de toutes les valeurs que peut prendre le facteur entre le niveau bas et le niveau haut, s'appelle le domaine de variation du facteur ou plus simplement le **domaine** du facteur.

On a l'habitude de noter le niveau bas par -1 et le niveau haut par $+1$.

S'il y a un second facteur, il est représenté, lui aussi, par un axe gradué et orienté. On définit, comme pour le premier facteur, son niveau haut, son niveau bas et son domaine de variation. Ce second axe est disposé orthogonalement au premier. On obtient ainsi un repère cartésien qui définit un espace euclidien à deux dimensions. Cet espace est appelé **l'espace experimental** (Figure12).

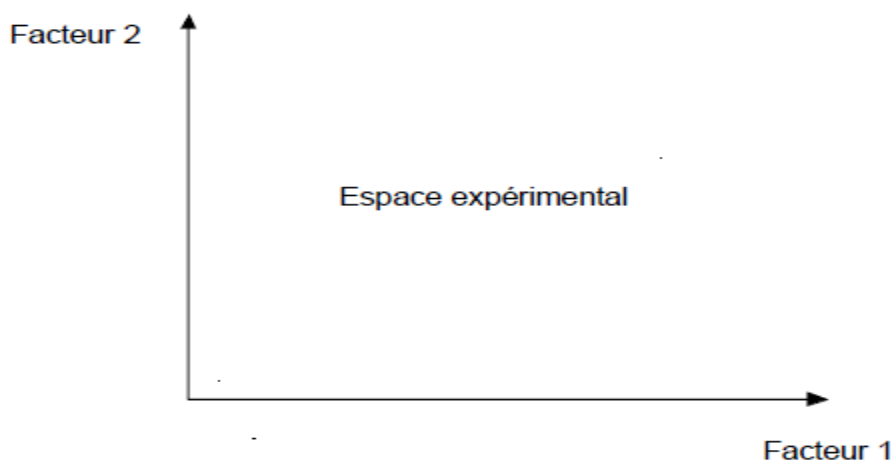


Figure12: Chaque facteur est représenté par un axe gradué et orienté. Les axes des facteurs sont orthogonaux entre eux. L'espace ainsi défini est l'espace experimental.

Le niveau x_1 du facteur 1 et le niveau x_2 du facteur 2 peuvent être considérés comme les coordonnées d'un point de l'espace expérimental (Figure 13). Une expérience donnée est alors représentée par un point dans ce système d'axes. Un plan d'expériences est représenté par un ensemble de points expérimentaux.

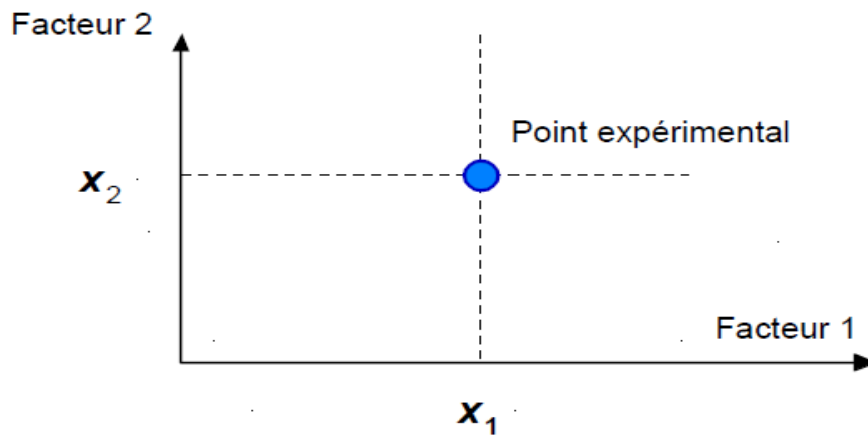


Figure 13 : Dans l'espace expérimental, les niveaux des facteurs définissent des points expérimentaux

Le regroupement des domaines des facteurs définit le «domaine d'étude». Ce domaine d'étude est la zone de l'espace expérimental choisie par l'expérimentateur pour faire ses essais. Une étude, c'est-à-dire plusieurs expériences bien définies, est représentée par des points répartis dans le domaine d'étude (Figure 14). Cette façon de représenter une expérimentation par des points dans un espace cartésien est une représentation géométrique de l'étude.

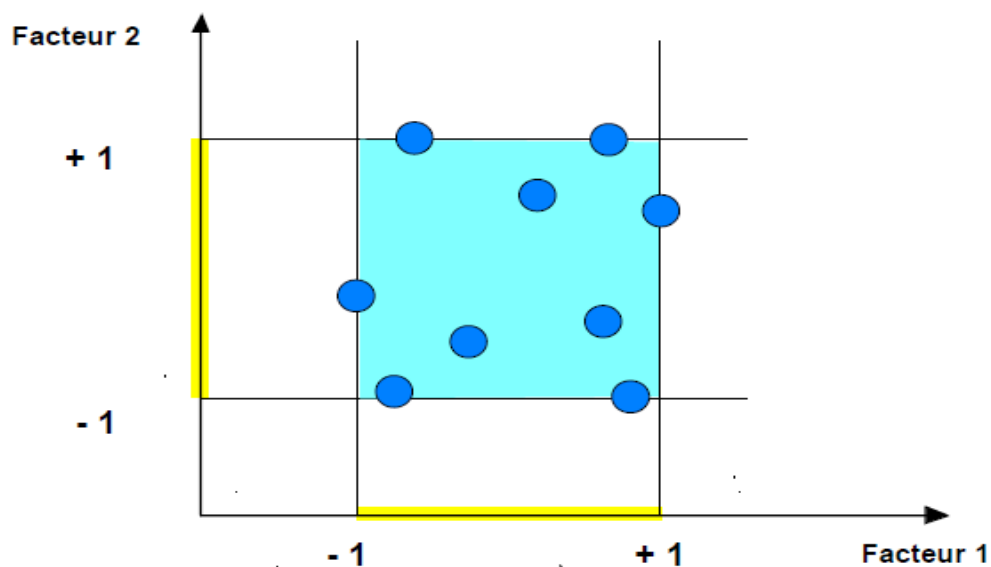


Figure 14 : Les points expérimentaux sont disposés dans le domaine d'étude défini par l'expérimentateur.

1.4.4 Coordonnées centrées réduites (Notation de YATES) :

La notation de YATES permet une représentation simple des combinaisons des niveaux

et permet un calcul aisé des effets et des interactions. Les niveaux sont représentés par les signes + et - symbolisant la valeur haute et basse d'un facteur.

Lorsqu'on attribue la valeur -1 au niveau bas d'un facteur et la valeur +1 au niveau haut, on effectue deux modifications importantes :

- on déplace l'origine des mesures
- on change l'unité des mesures

Ces deux modifications entraînent l'introduction de nouvelles variables que l'on appelle variables centrées réduites, (centrées pour indiquer le changement d'origine et réduites pour signaler la nouvelle unité), ce qui permet de comparer des variables de grandeurs totalement différentes. Le passage des variables d'origine z aux variables centrées réduites x , et inversement, est donné par la formule suivante :

Où :

$$\text{Pas} = \frac{\text{niveau haut} - \text{niveau bas}}{2}$$

$$z_0 = \frac{\text{niveau haut} + \text{niveau bas}}{2}$$

z_0 : est la moyenne des variables courantes .

Pas : est la variation entre la position moyenne de la variable et une extrémité du domaine .

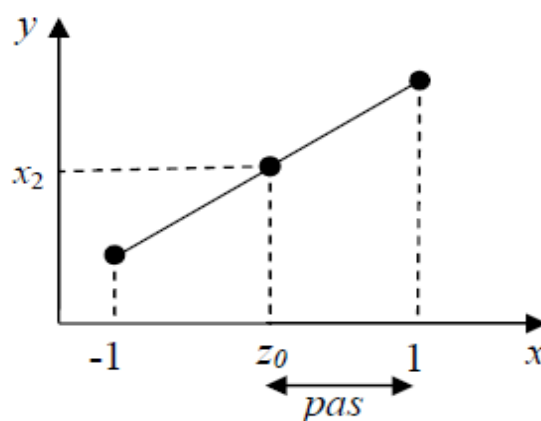


Figure 15 : Notation de YATE

Grâce à cette représentation des niveaux, le domaine d'étude est intrinsèquement discrétisé, ce qui permet d'utiliser des variables quantitatives (ou réelles) aussi bien que des variables

qualitatives (ou variables catégorielles). L'intérêt des variables centrées réduites est de pouvoir présenter les plans d'expériences de la même manière quels que soient les domaines d'études retenus et les unités des facteurs [12].

1.4.5 Matrice d'expérience :

La matrice d'expérience est un objet mathématique qui représente, sous forme codée ou non codée, l'ensemble des expériences à réaliser. C'est un tableau constitué de n lignes correspondant aux n expériences à réaliser et de k colonnes, correspondant aux k variables étudiées. L'élément X_{ij} de la matrice ainsi formée correspond à la valeur des niveaux que prend la j ème variable à la i ème expérience [9].

2. plans factoriels complet et fractionnaires :

2.1 Plans factoriels complet à deux niveaux :

Les plans factoriels complets PFC en tant que plans d'expériences sont issus des travaux de R.A.Fischer. Chaque facteur a 2 niveaux. On aura donc 2^k (k est le nombre de facteurs) essais au total. Un plan factoriel permet d'estimer, non seulement les effets des facteurs (A, B, C, \dots), mais également toutes leurs interactions deux à deux, trois à trois, ..., jusqu'à A, B, C, D, E, \dots , qui fait intervenir les k facteurs de l'étude [10]. Le principe consiste alors à répartir, de façon optimale, les essais dans le domaine expérimental. Soit par exemple un plan factoriel complet à 3 facteurs noté 2^3 . Les points expérimentaux seront aux sommets d'un cube (figure 16) et la matrice des expériences sera un tableau traduisant l'emplacement de ces points en indiquant leurs trois coordonnées en variables centrées réduites [11].

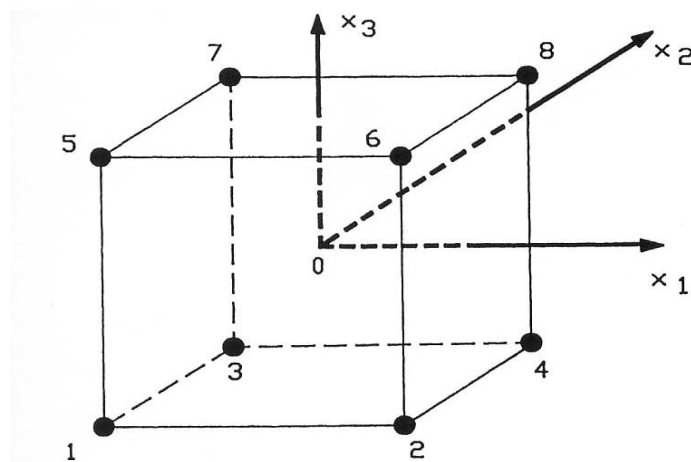


Figure 16 : Disposition des points expérimentaux d'un plan 2^3 .

2.1.1 Construction des plans factoriels complets :

21.1.1 Matrice d'Expériences M.E :

La présentation géométrique d'un plan d'expériences est commode pour imaginer la position des points expérimentaux dans le domaine d'étude. Mais elle ne peut plus être employée dès que le nombre de facteurs est supérieur à trois. Pour les espaces multidimensionnels, nous adopterons une représentation en forme de tableau ou matrice d'expériences [13].

Le domaine d'étude peut être représenté dans l'espace expérimental des facteurs à k Dimensions.

Exemple de matrice d'expérience à 3 facteurs :

Pour trois facteurs, le nombre des essais à réaliser est $2^3 = 8$ essais. La matrice des essais ou d'expériences est donnée par le tableau 4 .

Tableau 4 : Matrice d'expérience d'un plan 2^3 .

essai N°	Facteur 1	Facteur 2	Facteur 3
1	-1	-1	-1
2	1	-1	-1
3	-1	1	-1
4	1	1	-1
5	-1	-1	1
6	1	-1	1
7	-1	1	1
8	1	1	1

Lorsque $k = 3$, le domaine expérimental est représenté par un cube, dont les huit sommets

représentent les huit essais du plan (Figure 17).

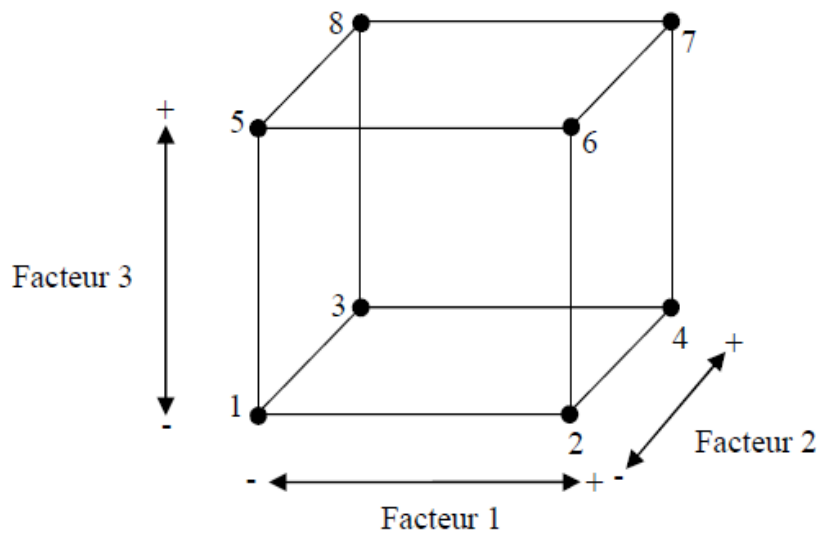


Figure 17 : Domaine expérimental d'un plan 2^3 .

De manière générale, pour k facteurs le nombre d'essais est de 2^k . La matrice des essais comporte k colonnes et 2^k lignes. Elle est constituée par :

- Colonne du 1^{er} facteur : alternance de -1 et +1
- Colonne du 2^{ème} facteur : alternance de -1 et +1 de 2 en 2
- Colonne du 3^{ème} facteur : alternance de -1 et +1 de 4 en 4
- Colonne du 4^{ème} facteur : alternance de -1 et +1 de 8 en 8, ... etc.

2.1.1.2 Matrice des effets :

La matrice des effets $[X]$ servant au calcul des coefficients du modèle, s'obtient en ajoutant à gauche de la matrice d'expériences, une colonne ne contenant que des 1, correspondant à la variable fictive x_0 . Les autres colonnes qui correspondent aux interactions des différents facteurs s'obtiennent en effectuant le produit ligne à ligne des colonnes des facteurs correspondants.

Tableau 5 : Matrice d'expériences et vecteur des effets.

N° essays	X ₀	X ₁	X ₂	X ₃	X ₁ X ₂	X ₁ X ₃	X ₂ X ₃	X ₁ X ₂ X ₃	y
1	+1	-1	-1	-1	+1	+1	+1	-1	Y1
2	+1	+1	-1	-1	-1	-1	+1	-1	Y2
3	+1	-1	+1	-1	-1	+1	-1	+1	Y3
4	+1	+1	+1	-1	+1	-1	-1	-1	Y4
5	+1	-1	-1	+1	+1	-1	-1	+1	Y5
6	+1	+1	-1	+1	-1	+1	-1	-1	Y6
7	+1	-1	+1	+1	-1	-1	+1	-1	Y7
8	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	Y ₈

Effets	a ₀	a ₁	a ₂	a ₃	a ₁₂	a ₂₃	a ₁₂₃
--------	----------------	----------------	----------------	----------------	-----------------	-----------------	------------------

$$\begin{pmatrix} + & - & - & - & + & + & + & - \\ + & + & - & - & - & - & + & + \\ + & - & + & - & - & + & - & + \\ + & + & + & - & + & - & - & - \\ + & - & - & + & + & - & - & + \\ + & + & - & + & - & + & - & - \\ + & - & + & + & - & - & + & - \\ + & + & + & + & + & + & + & + \end{pmatrix}$$

Ce type de matrice est dite matrice de Hadamard.

Hadamard a montré que la matrice X devait aussi vérifier la condition:

$${}^tX \cdot X = N \cdot I$$

où *{}^tX* est la matrice transposée de X, I la matrice identité et N le nombre d'expériences réalisées. N doit être un multiple de 4.[4]

2.1.2 Le modèle Mathématique :

Les plans d'expériences factoriels utilisent tous le modèle mathématique suivant qui relie la réponse y aux facteurs x₁, x₂, ...x_i ...x_n. Ce modèle théorique est postulé a priori. Il s'agit d'un modèle polynomial.

$$y = a_0 + a_1 \cdot x_1 + a_2 \cdot x_2 + \dots + a_n \cdot x_n + \sum_{i,j=1}^n a_{ij} \cdot x_i \cdot x_j + \sum_{i,j,k=1}^n a_{ijk} \cdot x_i \cdot x_j \cdot x_k + \dots$$

où $a_0, a_1 \dots$ sont les coefficients du polynôme.

Les termes produits de type par exemple $a_{ij} \cdot x_i \cdot x_j$ correspondent aux interactions.

Pour un plan factoriel à 3 facteurs x_1, x_2 et x_3 , on obtient :

$$y = a_0 + a_1 \cdot x_1 + a_2 \cdot x_2 + a_3 \cdot x_3 + a_{12} \cdot x_1 \cdot x_2 + a_{13} \cdot x_1 \cdot x_3 + a_{23} \cdot x_2 \cdot x_3 + a_{123} \cdot x_1 \cdot x_2 \cdot x_3 .$$

Calcul des coefficients du polynôme :

$$a_1 = 1/8 (-y_1 + y_2 - y_3 + y_4 - y_5 + y_6 - y_7 + y_8)$$

$$a_2 = 1/8 (-y_1 - y_2 + y_3 + y_4 - y_5 - y_6 + y_7 + y_8)$$

$$a_3 = 1/8 (-y_1 - y_2 - y_3 - y_4 + y_5 + y_6 + y_7 + y_8)$$

$$a_{12} = 1/8 (+y_1 - y_2 - y_3 + y_4 + y_5 - y_6 - y_7 + y_8)$$

$$a_{13} = 1/8 (+y_1 - y_2 + y_3 - y_4 - y_5 + y_6 - y_7 + y_8)$$

$$a_{23} = 1/8 (+y_1 + y_2 - y_3 - y_4 - y_5 - y_6 + y_7 + y_8)$$

$$a_{123} = 1/8 (-y_1 + y_2 + y_3 - y_4 + y_5 - y_6 - y_7 + y_8)$$

$$a_0 = 1/8 (+y_1 + y_2 + y_3 + y_4 + y_5 + y_6 + y_7 + y_8)$$

2.1.3 ANALYSE DES RESULTATS : QUELS EFFETS SONT SIGNIFICATIFS ?[6]

Par suite de la variabilité des réponses expérimentales, un effet sans action n'a pas une valeur calculée exactement égale à 0 ; on peut cependant espérer que son résultat ne s'écartera pas trop de 0. La question se pose donc de savoir **à partir de quelle valeur seuil**, on peut considérer qu'un effet est **significatif**, autrement dit que le facteur ou l'interaction a une action réelle.

Relation fondamentale :

- Entre l'écart type σ_y des n réponses individuelles y , supposé le même en tous les points du domaine expérimental et l'erreur type σ_E commune à tous les effets, il existe la relation :

$$\sigma_E = \frac{\sigma_y}{\sqrt{n}}$$

- Dans la pratique, divers cas peuvent se produire mais le plus souvent σ_y sera remplacé par son estimation S_y . On écrit alors :

$$S_E = \frac{S_y}{\sqrt{n}}$$

La solution du problème de signification des effets est statistique ; il y a autant de tests à effectuer qu'il y a d'effets estimés. Un avantage des plans factoriels à 2 niveaux est que chaque test de comparaison d'un effet calculé à la valeur 0 est mathématiquement indépendant des autres tests (les comparaisons sont dites orthogonales). On peut ainsi utiliser une série de tests z (loi normale) ou de tests t (loi de Student) selon les informations dont on dispose concernant la variabilité de la réponse.

2.1.3.1 Estimation des effets significatifs : y est connu par des expériences antérieures.

Les conditions des expériences antérieures doivent évidemment être comparables à celles de l'expérimentation actuelle et en nombre suffisant pour que σ_y soit considéré comme connu avec précision. Dans ces conditions, on calcule σ_E et chaque effet estimé est comparé à la valeur théorique 0 par un test fondé sur l'emploi de la loi normale. Un effet est déclaré significatif au risque 0,05 si la valeur absolue calculée de z est supérieure à 1,96.

2.1.3.2 Estimation des effets significatifs : y n'est pas connu, mais il est effectué des essais complémentaires.

- **quelques essais complémentaires en un même point à l'intérieur du domaine expérimental** (de préférence au centre du domaine).

Lors de l'élaboration du plan, il a été prévu un nombre N de répétitions (essais correspondant à un même point à l'intérieur du domaine). Il est intéressant de choisir le centre du domaine (point 0 des facteurs centrés réduits) lorsque les facteurs sont quantitatifs mais ce n'est pas une obligation (σ_y est supposé constant dans le domaine). Le nombre N doit être au minimum égal à 5 pour que l'estimation S_y ne soit pas trop imprécise. Il est ensuite calculé S_E .

Les tests des comparaisons des effets à 0 utilisent la loi de Student à N-1 degrés de liberté. Tout effet dont le test t conduit à un degré de signification inférieur à 0.05 est déclaré significatif.

- **répétition entière du plan factoriel :**

On dispose alors de groupes de résultats comprenant chacun plusieurs valeurs comparables (un groupe correspond à un traitement). Il faut estimer une variance S^2y commune à l'ensemble des groupes (par addition des SCE et des ddl de chaque groupe), puis S_y ; après avoir calculé S_E , il est procédé aux comparaisons des effets calculés à la valeur 0 au moyen de tests de Student ; le nombre de degrés de liberté de chaque test est égal à celui qui a permis d'estimer S^2y . On peut aussi utiliser l'analyse de variance, méthode équivalente aux multiples tests t dans les plans factoriels puisque les effets sont tous indépendants les uns des autres ; les 2 méthodes donnent des degrés de signification identiques pour les effets.

2.1.2 Avantages et inconvénients des plans factoriels complets à deux niveaux :

Les avantages des plans factoriels sont nombreux, dont les principaux sont :

- * Les plans factoriels complets sont faciles à construire.
- * Comme chaque facteur ne prend que deux niveaux les essais sont faciles à contrôler et les risques d'erreur sont minimisés.
- * Le calcul des effets et des interactions est très simple.
- * L'interprétation des résultats est à la portée de tout expérimentateur et ne demande pas des connaissances approfondies en statistique.
- * Les résultats obtenus peuvent être utilisés en partie ou en totalité, soit pour explorer une autre zone du domaine expérimental soit, pour établir un modèle mathématique de degré plus élevé.

L'inconvénient majeur de ces plans est que le nombre des essais à réaliser devient rapidement important en augmentant le nombre de facteurs.[13]

2.2 Plans factoriels fractionnaires :

Les plans factoriels fractionnaires (PFF) sont très utiles et mettent en évidence l'intérêt primordial de la méthode des plans d'expériences en permettant de diminuer considérablement le nombre d'expériences nécessaires à la construction d'un modèle. Cependant, il est prudent de garder un certain esprit critique face aux résultats que fournissent les plans fractionnaires, car ils nécessitent une certaine maîtrise de leur construction et de l'interprétation des résultats [14].

2.2.1 Grands principes :

Les plans fractionnaires ont été conçus pour remédier à l'inflation rapide du nombre d'essais dans les plans complets. L'objectif des plans fractionnaires va consister à réduire le nombre d'expériences à réaliser par rapport au nombre maximum donné par le plan complet. Les plans fractionnaires utilisent les matrices des effets des plans complets. Leurs matrices des effets ont donc également toutes les qualités des matrices d'Hadamard. On parlera de plan 2^{k-p} (p entier) pour indiquer un plan fractionnaire issu du plan complet 2^k avec k facteurs à 2 niveaux. Par exemple le plan 2^{4-1} est un plan fractionnaire permettant l'étude de 4 facteurs en utilisant la matrice des effets du plan complet 2^4 : 23 expériences sont à réaliser au lieu des 24 expériences du plan complet. Le nombre d'expériences est divisé par 2, il correspond à la réalisation d'un demi plan complet 2^4 . De la même manière il est possible de réaliser des plans 2^{k-p} , ..., 2^{k-p} (p entier < k). Le plan 2^{7-3} permettra une étude de 7 facteurs avec seulement 24 expériences au lieu de 27 : il s'agit donc de 1/8ème du plan complet 2^7 .

Néanmoins les plans fractionnaires nécessitent une phase de conception plus longue car l'interprétation qui résultera des résultats dépend essentiellement du choix de p. Plus le nombre p augmente, plus la charge expérimentale va diminuer mais au détriment d'un risque de plus en plus grand sur la qualité des informations tirées du plan. Il faudra donc évaluer les risques avant de démarrer l'expérimentation et les minimiser en construisant le plan fractionnaire adéquat. C'est le pari du plan fractionnaire.[4]

2.2.2 Notion d'aliase et de contraste :[4]

Pour l'étude d'un plan fractionnaire 2^{4-1} à 4 facteurs, 8 expériences sont réalisées. Le modèle de plan factoriel avec 4 facteurs est le suivant :

$$y = a_0 + a_1 \cdot A + a_2 \cdot B + a_3 \cdot C + a_4 \cdot D + a_{12} \cdot A \cdot B + a_{13} \cdot A \cdot C + a_{14} \cdot A \cdot D + a_{23} \cdot B \cdot C + a_{24} \cdot B \cdot D + a_{34} \cdot C \cdot D + a_{123} \cdot A \cdot B \cdot C + a_{124} \cdot A \cdot B \cdot D + a_{134} \cdot A \cdot C \cdot D + a_{234} \cdot B \cdot C \cdot D + a_{1234} \cdot A \cdot B \cdot C \cdot D$$

Les matrices des effets des plans factoriels doivent comporter autant de lignes que de colonnes. Chaque colonne correspond à un coefficient du modèle donc il faudrait 16 colonnes pour utiliser une matrice à 2^{4-1} colonnes, il faut donc faire en sorte que les termes de $(16 - 8)$ colonnes se retrouvent dans les 8 autres colonnes Les termes étant tous égaux à -1 ou $+1$, une solution consiste à écrire que la variable D aura la même valeur dans chacune des 8 expériences que la valeur du produit de variables A.B.C. Le choix des valeurs de D dans la matrice d'expérience sera donc fixé. On peut donc écrire pour les 8 expériences : $D = A \cdot B \cdot C$. Comme cette égalité est vraie pour les 8 expériences, on peut écrire l'égalité de colonne suivante :

$$D = ABC$$

Le choix de $D = A \cdot B \cdot C$ permet alors d'écrire les égalités suivantes sur les variables en utilisant le fait que le produit d'une variable quelconque par elle-même est toujours égal à $+1$.

$$A \cdot D = B \cdot C \quad B \cdot D = A \cdot C \quad C \cdot D = A \cdot B \quad A \cdot B \cdot D = C$$

$$A \cdot C \cdot D = B \quad B \cdot C \cdot D = A \quad \text{et} \quad A \cdot B \cdot C \cdot D = 1$$

On dira que D est l'**aliase** initiale (choisie par l'expérimentateur). D est **aliasé** avec A.B.C, B est aliasé avec A.C.D, A.D est aliasé avec B.C ... Le modèle s'écrit alors sous la forme :

$$y = (a_0 + a_{1234}) + (a_1 + a_{234}) \cdot A + (a_2 + a_{134}) \cdot B + (a_3 + a_{124}) \cdot C + (a_{12} + a_{34}) \cdot A \cdot B + (a_{13} + a_{24}) \cdot A \cdot C + (a_{14} + a_{23}) \cdot B \cdot C + (a_4 + a_{123}) \cdot A \cdot B \cdot C$$

On reconnaît bien le modèle d'un plan factoriel complet 2^3 dont on pourra utiliser la matrice des effets. Les nouveaux coefficients h_i calculés avec la matrice des effets par la méthode

habituelle seront nommés **contrastes**. Un contraste h_i est une somme d'effets et d'interactions.

On les écrit ainsi :

$$h_1 = a_0 + a_{1234} \quad h_2 = a_1 + a_{234} \quad h_3 = a_2 + a_{134} \quad h_4 = a_3 + a_{124}$$

$$h_5 = a_{12} + a_{34} \quad h_6 = a_{13} + a_{24} \quad h_7 = a_{14} + a_{23} \quad h_8 = a_4 + a_{123}$$

2.2.3 Les hypothèses d'interprétation des résultats:[8]

Tous les plans fractionnaires posent le même problème d'interprétation des résultats. Comme on n'effectue pas toutes les expériences du plan complet, on ne peut pas obtenir la valeur de toutes les interactions. Il faut créer soi même des informations supplémentaires de remplacement. Ces informations supplémentaires doivent être réalistes et compatibles avec l'étude menée. Elles sont introduites sous forme d'hypothèses et elles demandent à être vérifiées avant la conclusion de l'étude. Les hypothèses de travail les plus souvent retenues sont les suivantes :

- Hypothèse 1 :

Les interactions d'ordre 3 (interaction entre 3 facteurs) ou d'ordre plus élevé sont considérées comme négligeables. On élimine ainsi un grand nombre d'inconnues. Mais attention cette hypothèse peut parfois être mise en défaut.

- Hypothèse 2

Si un contraste est nul, cela peut signifier :

- que les effets et les interactions aliasés sont tous nuls. C'est l'hypothèse est la plus probable et c'est celle que nous retiendrons sous le nom d'hypothèse 2.

- que les effets et les interactions aliasés se compensent. Cette hypothèse est peu probable et nous ne la retiendrons pas.

- Hypothèse 3

Si deux contrastes sont faibles, on supposera que leur interaction l'est aussi.

Si un contraste est faible et l'autre fort, on supposera que leur interaction est faible.

- Hypothèse 4

Si deux contrastes sont forts, on se méfiera de leur interaction qui peut l'être également.

Les hypothèses présentées ici sont très souvent vérifiées mais, il arrive parfois qu'elles soient mises en défaut. Il est toujours possible d'en adopter d'autres en fonction du problème traité et des risques encourus. Pour une bonne analyse des résultats il est prudent de toujours bien préciser les hypothèses d'interprétation que l'on a retenues.

1. dosage des HCT dans l'eau selon la norme eau [1]

1.1 Domaine d'application :

La méthode est applicable aux eaux de surface, aux eaux résiduaires et aux eaux des stations d'épuration. Permet la détermination de l'indice hydrocarbure pour des concentrations supérieures à 0.1 mg/l.

1.2 Définitions et abréviations :

GC-FID : Chromatographie en phase gazeuse - Détecteur à ionisation de flamme.

Indice hydrocarbure C_{10} - C_{40} : 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 par le Florisil et dont les temps de rétention, en chromatographie en phase gazeuse, sont compris entre ceux du n-décane et du n-tétracontane.

1.3 Principe

- Extraction liquide / liquide de l'échantillon avec de l'hexane contenant deux marqueurs (décane C_{10} et tétracontane C_{40})
- Elimination des substances polaires par purification sur Florisil
- Concentration de l'extrait à l'évaporateur rotatif (ou autre système), puis sous flux d'azote
- Injection au GC et intégration de la surface totale comprise entre les deux marqueurs

1.4. Etapes du dosage des HCT :

1.4.1 Echantillonnage :

Remplir un flacon d'échantillonnage en verre de 1000 ml de capacité fermé par un bouchon en verre rodés. Conserver l'échantillon à 4 °C.

1.4.2 Extraction :

Acidifier l'échantillon à pH= 2 en ajoutant de l'acide minéral (HCl), si cela n'a pas été fait sur le lieu du prélèvement.

Ajouter environ 80g de sulfate de magnésium, par 900 ml d'échantillon pour éviter l'émulsion.

Ajouter 50 ml de solution étalon du solvant d'extraction par 900ml d'échantillon et un barreau Magnétique, fermer la bouteille et agiter vigoureusement pendant 30 min à l'aide de l'agitateur magnétique.



Figure 18 : Agitation mécanique d'échantillon.

Retirer le bouchon et le remplacer par le micro-séparateur.

Ajouter suffisamment d'eau pour permettre la récupération de la couche d'agent d'extraction du micro-séparateur ; transférer celle-ci dans une colonne pour purification.



Figure 19 : Etape de séparation.

1.4.3 purification :

Transférer la phase d'agent d'extraction dans une petite colonne , remplie de 2 g de Florisil et recouverte d' une couche de 2 g de sulfate de sodium –qui est utilisée pour absorbe l'eau-.

Laisser percoler la phase d'agent d'extraction, suivie par 10ml supplémentaires d'agent d'extraction, à travers la colonne, dans un appareil de concentration approprié.

Rincer la colonne avec environ 10ml d'agent d'extraction.

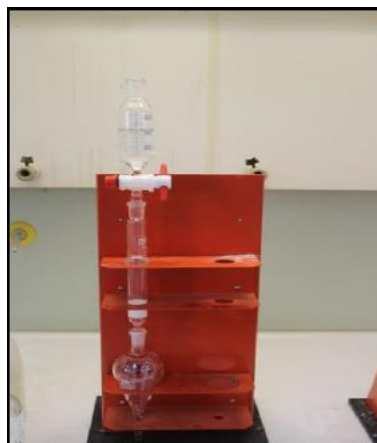


Figure 20 : système de purification.

1.4. 4. Concentration :

En utilisant le dispositif d'évaporation, concentrer l'extrait à un volume d'environ 6ml. Concentrer ensuite l'extrait jusqu'à l'obtention d'un volume légèrement inférieur à 1 ml à l'aide d'un léger courant d'azote. Compléter avec l'agent d'extraction jusqu'à l'obtention d'un volume de 1ml. Transférer une aliquote de l'extrait dans une fiole à septum pour l'analyse par chromatographie en phase gazeuse.



Figure 21 : système de concentration sous flux d'azote.

1.4. 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).

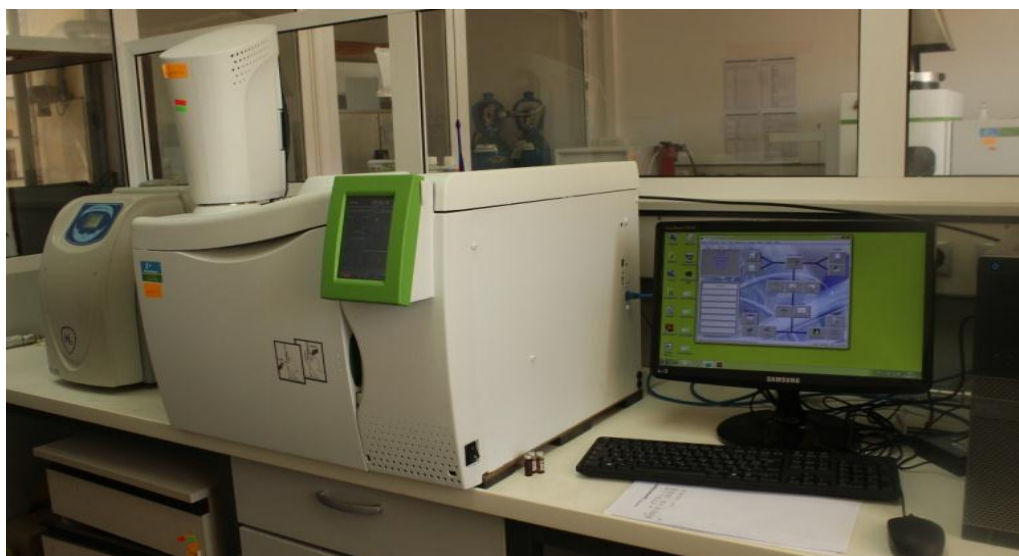


Figure22 : chromatographe en phase gazeuse.

Détecteur à ionisation de flamme (FID)

Considéré comme pratiquement universel pour les composés organiques, c'est le détecteur par excellence de la CPG actuelle. Le courant gazeux issu de la colonne pénètre dans la flamme d'un petit brûleur alimentée par un mélange d'hydrogène et d'air. Ce détecteur détruit l'échantillon dont la combustion produit des ions et des particules chargées. Lorsque les molécules traversent la flamme, elles sont ionisées ce qui provoque entre les électrodes un courant électrique qui est ensuite amplifié.

Le chromatogramme a été enregistré dans les conditions suivantes :

Tableau 6: les conditions du chromatographe :

Analyse	
Température	300 c°
Pression	18 Kpa
Flux total	55.8ml/min
Débit de la purge	45.6ml/min
Durée d'application de la purge	1 min
Débit économiseur de gaz	20 ml/min
Délai d'application de la purge	5min
Injecteur Splitless	200c° par min de 150c° à 350 c°
Four	

Température initial	40 c° durant 5 min
Rampe 1	5 c° par min de 40 c° à 50 c°
Rampe 2	20c° par min de 60 c° à 300 c°
Température final	300 c° durant 8 min
Colonne	
Pression	18.1 KPa
Débit	7.4 ml/min
Vitesse moyenne	53cm/s
Mode	Constant flow
Détecteur	
Température	350 c°
Débit de H ₂	45ml/min
Débit d'air	450ml/min
Flamme	On
Gaz vecteur	
Hélium	2-3ml/min
Pression	5.5psi

1.5 Appareillages et matériels utilisés:

- Chromatographe en phase gazeuse et détecteur à ionisation de flamme.
- Colonne capillaire avec une phase apolaire (95 % diméthyl5 % diphénylpolysiloxane de 5 à 25 m de long avec un diamètre interne de 0.10 à 0.32 mm et une épaisseur de film de 0.1 à 0.25µm).
- Agitateur magnétique et barreaux magnétiques.
- Concentrateur sous azote et tubes.
- Balance analytique de précision 1 mg.
- Erlenmeyer de 1000 ml.
- Fioles jaugées de 5 ml, 10 ml et 20 ml.
- Ampoules à décanter de 2 l munies d'un robinet en Téflon.
- Pipettes Pasteur.
- Entonnoirs en verre.
- Pipettes automatiques.

- Colonnes de purification de 20 cm de long et de 1.5 cm de diamètre et robinet en Téflon.

1.6 Réactifs:

- Eau distillée
- n-hexane (C₆H₁₄) à 99%.
- Sulfate de magnésium heptahydraté (MgSO₄.7H₂O) à 99.5%.
- Sulfate de sodium anhydre (Na₂SO₄) séché à 140°C pendant 16 heures, puis stocké dans un dessiccateur 99%.
- Silicate de magnésium (MgSiO₃), appelé aussi Florisil, actif anhydre, de granulométrie comprise entre 60 et 100 Mesh - Activé à 140°C pendant au moins 16 heures et conservé dans un dessiccateur.
- n-décane (C₁₀H₂₂) à 99%.
- n-tétracontane (C₄₀H₈₂) à 97%.
- Mélange des n-alcanes pairs du C₁₀ au C₄₀ à 50µg/ml/alcane.
- Acétone (CH₃COCH₃) à 99.5%.
- Acide chlorhydrique (HCl) à 37%.

1.7 Préparation des réactifs:

1.7.1. Solvant d'extraction avec composés de référence :

1.7.1.1. Solution mère du solvant d'extraction :

Peser 20 mg de n-tétracontane.

Ajouter du n-hexane.

Pour dissoudre le n-tétracontane, passer la solution quelques instants au bain à ultrasons.

Ajouter 20 µl de n-décane.

Ajuster au trait le jaugé de 1000 ml avec du n-hexane.

La solution doit être hermétiquement fermée et conservée au réfrigérateur.

La solution est stable 6 mois au maximum.

1.7.1.2. Solution fille du solvant d'extraction :

Diluer la solution mère du solvant d'extraction 10 fois avec du n-hexane dans un jaugé.

1.7.1.3. Solution d'essai de stéarate de stéaryle :

Peser 200 mg de stéarate de stéaryle.

Ajuster au trait le jaugé de 100 ml avec la solution fille du solvant d'extraction.

La solution doit être hermétiquement fermée et conservée au réfrigérateur.

La solution est stable 6 mois au maximum.

Cette solution sert à vérifier l'efficacité de la procédure de purification.

2. Planification des expériences de l'extraction des HCT :

2.1 Préparation du plan d'expériences :

2.1.1 Objectifs :

- Etudier l'influence des différents paramètres sur le rendement de l'extraction des hydrocarbures totaux dans l'eau.
- Etudier les interactions entre les facteurs.
- Améliorer le rendement de l'extraction des HCT dans l'eau .
- Minimiser la quantité du solvant.

2.1.2 La réponse :

La réponse choisie est le rendement de l'extraction des HCT dans l'eau déterminé par CPG/FID .

2.1.3 Détermination des facteurs et du domaine d'étude :

Les paramètres choisis sont :

- 1- Le volume de solution fille du solvant d'extraction, selon la norme ce volume est de 50 ml, Dans notre étude nous avons choisi 45 ml comme valeur inférieure et 55ml comme valeur supérieure.
- 2- la durée d'extraction, selon la norme le temps est fixé de 30 min ; dans notre expériences nous avons choisi 15 min comme valeur minimale et 45 min comme valeur maximale.
- 3- la quantité des HCT, nous avons choisi 10mg/l comme niveau bas et 50mg/l comme niveau haut.

Sur le diagramme d'ISHIKAWA sont positionnés les facteurs principaux (en noir) et les facteurs fixés (en gris) ; la réponse mesurée est indiquée au bout de la flèche.

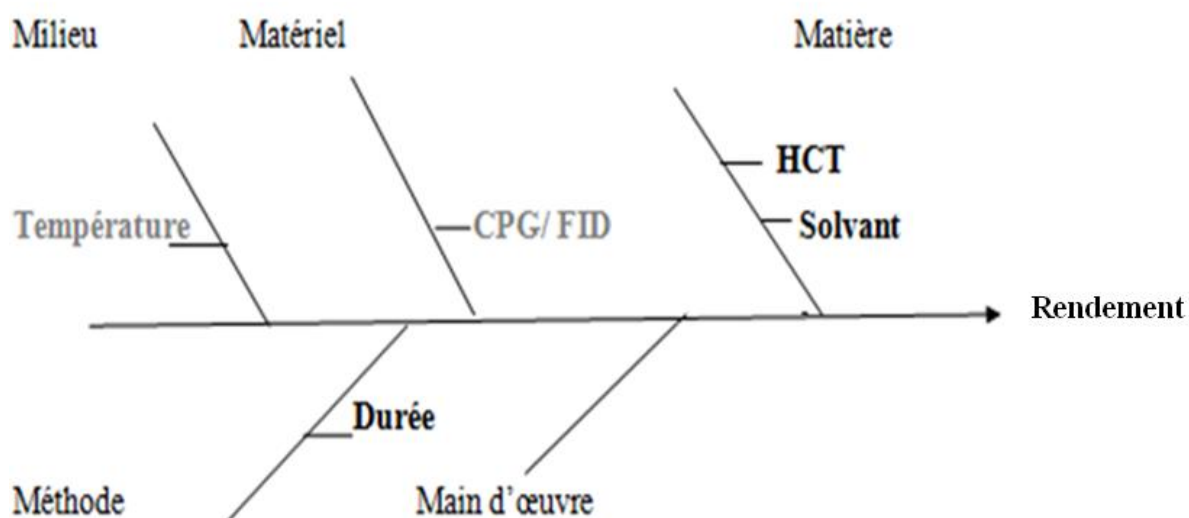


Figure 23 : diagramme d'ISHIKAWA

Nous avons regroupé les 3 facteurs étudiés et leur domaine d'étude dans le tableau 7 :

Tableau 7 : les facteurs et leurs domaine d'étude .

Facteurs	Niveau -1	Niveau +1
Le volume du solvant d'extraction (A)	45ml	55ml
Temps d'extraction (B)	15min	45min
Quantité d'HCT (C)	10mg	50mg

2.1.4 Choix du plan d'expériences :

Nous avons choisi le plan factoriel complet car c'est le plus employé dans le cas où le nombre des facteurs étudiés sont inférieure ou égal 4. dans ce plan les essais sont faciles à contrôler, les risques d'erreurs sont minimisés et la modélisation mathématique est immédiate.

2.2 Le plan factoriel complet :

Nous avons :

Nombre de facteurs $K=3$.

Nombre de niveau = 2 .

Nombre d'essais $N = 2^3 = 8$ expériences possibles.

2.2.1 Réalisation des essais :

2.1.1 Préparation des échantillons :

Pour la réalisation des essais, nous avons préparé 11 échantillons synthétiques, chaque échantillon contient 1L d'eaux distillée avec un quantité du gasoil varie de 10 à 50 mg .

2.1.1.1 réactifs utilisés :

a. le gasoil :

Nous avons utilisé le gasoil comme hydrocarbure totaux.

Gasoil (gazole) : produit liquide de la distillation du pétrole, utilisé comme carburant ou comme combustible

Nature chimique :

Substance constituée d'hydrocarbures paraffiniques, naphthéniques, aromatiques et oléfiniques, avec principalement des hydrocarbures de C9 à C20,

Couleur : jaune pâle (naturelle)

Caractéristiques physico – chimiques du gasoil :

Densité à 20 c°: 0.8405 g/cm³

Densité à 15 c°: 0.8439 g/cm³

Viscosité cinématique en cSt à :

37.8 c° = 5.406

40c° = 5.101

Poids moléculaire : 260 g/mol.

b. l'eau distillée.

C. HCL à 2 N.

1. Etude de l'influence des trois paramètres sur le rendement d'extraction :

1.1 Résultats d'essais :

➤ Essai n°1 :

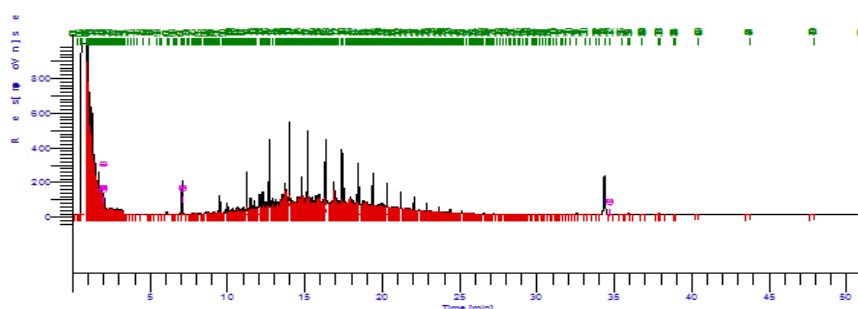
On suit le même mode opératoire que la norme ISO 9377-2 :2000 on variant seulement le volume de solution fille du solvant d'extraction, le temps et la quantité de contaminant.

Les conditions d'essai :

- Le volume de solution fille du solvant d'extraction 45 ml.
- Durée d'extraction : 15 min.
- Quantité du gasoil : 10mg.

Le résultat :

Le CPG/FID donne le chromatogramme suivant :



Indice Hydrocarbure dans l'eau

Pic #	Composé Nom	Temps [min]	Surface [uV*sec]	Hauteur [uV]	BL	Indice mg/l
HC		20.850	53633413.21	1.69e+07		6.2047

L'indice d'hydrocarbure de l'échantillon 1 est de : 6.2047 mg/l.

Le rendement de l'extraction est de : 62.047%.

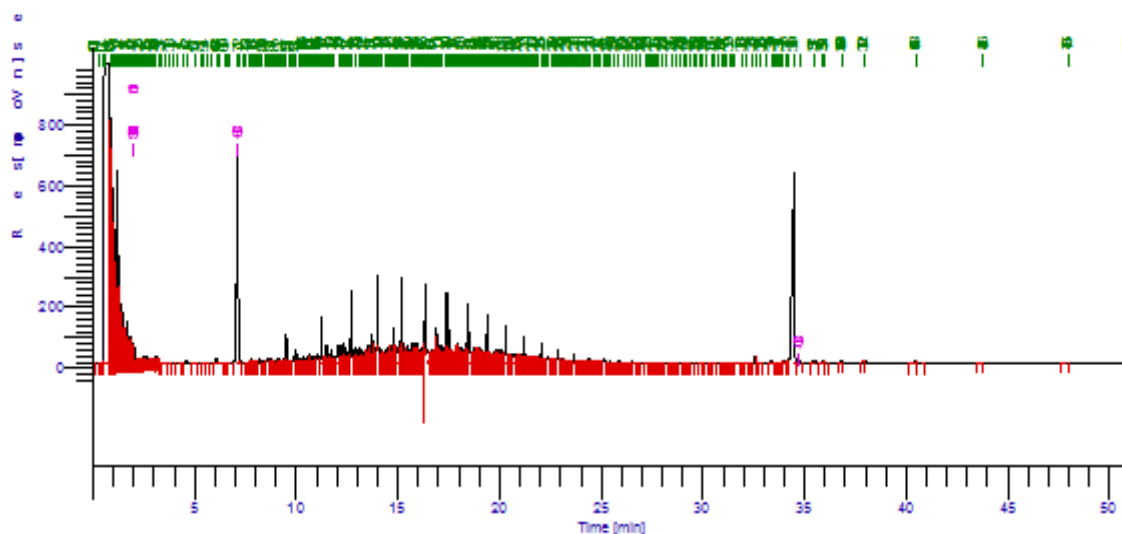
➤ **Essai n° 2 :**

On suit le même mode opératoire que l'essai n° 1 on variant seulement le volume de solution fille du solvant d'extraction.

Les conditions d'essai :

- Le volume de solution fille du solvant d'extraction : 55 ml.
- Durée d'extraction : 15 min.
- Quantité du gasoil : 10mg.

Le résultat :



Indice Hydrocarbure dans l'eau

Pic #	Composé Nom	Temps [min]	Surface [uV*sec]	Hauteur [uV]	BL	Indice mg/l
1	HC	20.850	31867555.37	9.77e+06		3.6866

Le facteur de dilution de cette essai égal à 2 donc l'indice d'hydrocarbure est de : 7.3732 mg/l.

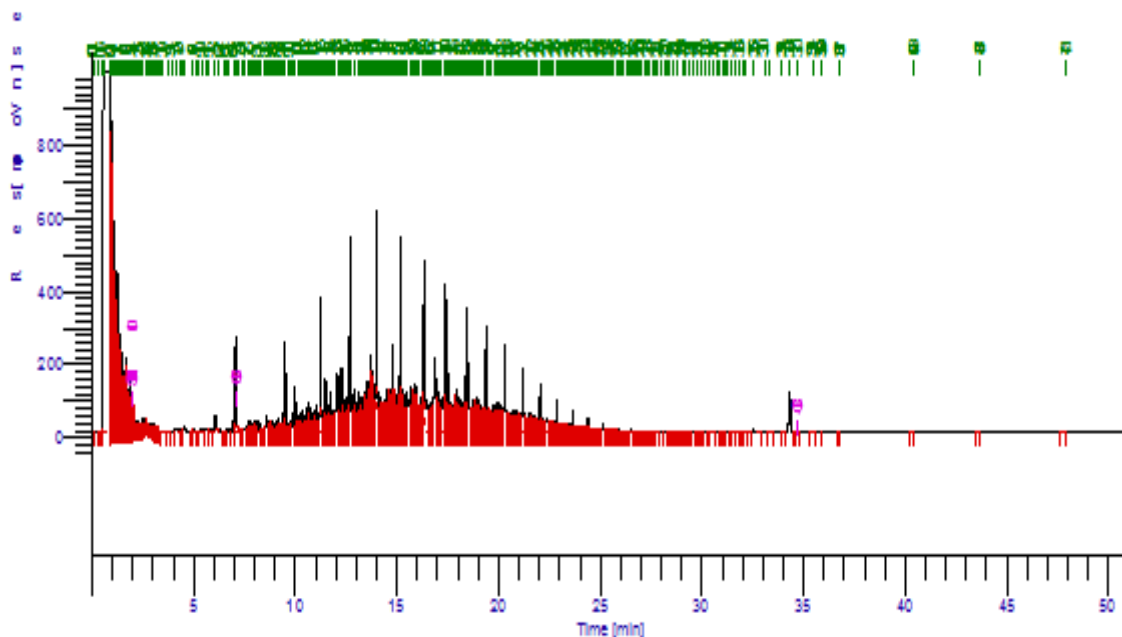
Le rendement est de : 73.732%

➤ **Essai n° 3 :**

Les conditions de l'essai :

- Volume de solution fille du solvant d'extraction : 45 ml.
- Durée d'extraction : 45 min.
- Quantité du gasoil : 10 mg.

Le chromatogramme :



Indice Hydrocarbure dans l'eau

Pic #	Composé Nom	Temps [min]	Surface [uV*sec]	Hauteur [uV]	BL	Indice mg/l
HC		20.850	66443379.97	2.05e+07		7.6866

L'indice d'hydrocarbure est de : 7.6866 mg/l.

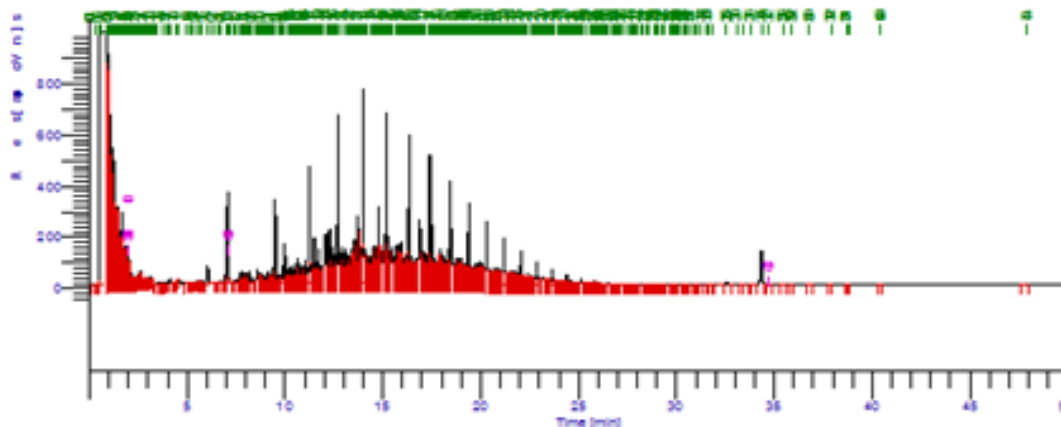
Le rendement est de : 76.866 %.

➤ **Essai n° 4 :**

Les conditions sont :

- Volume de solution fille du solvant d'extraction : 55 ml.
- Durée d'extraction : 45 min.
- Quantité du gasoil : 10 mg.

Le chromatogramme :



Indice Hydrocarbure dans l'eau

Pic #	Composé Nom	Temps [min]	Surface [uV*sec]	Hauteur [uV]	BL	Indice mg/l
HC		20.850	80966995.05	2.43e+07		9.3668

L'indice d'hydrocarbure est de : 9.3668 mg/l.

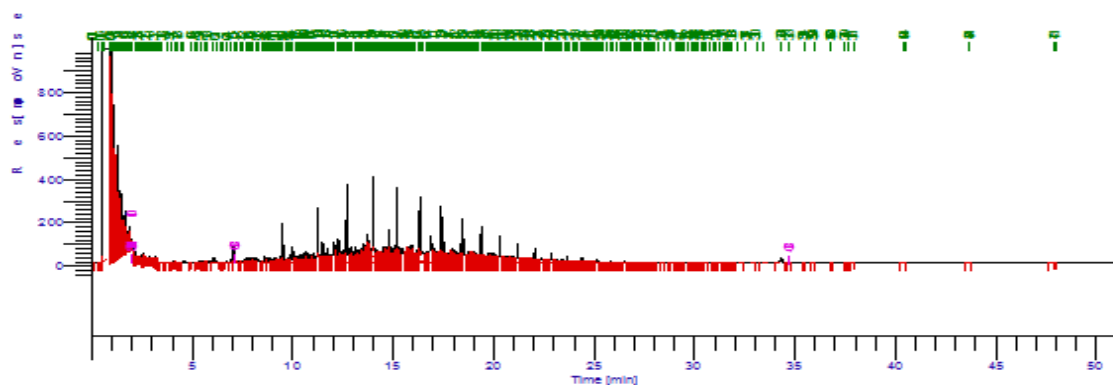
Le rendement : 93.668 %.

➤ Essai n°5 :

Les conditions d'essai :

- Volume de solution fille du solvant d'extraction : 45 ml.
- Durée d'extraction : 15 min.
- Quantité du gasoil : 50 mg.

Le chromatogramme :



Indice Hydrocarbure dans l'eau

Pic #	Composé Nom	Temps [min]	Surface [uV*sec]	Hauteur [uV]	BL	Indice mg/l
1	HC	20.850	38435162.94	1.18e+07		4.4464

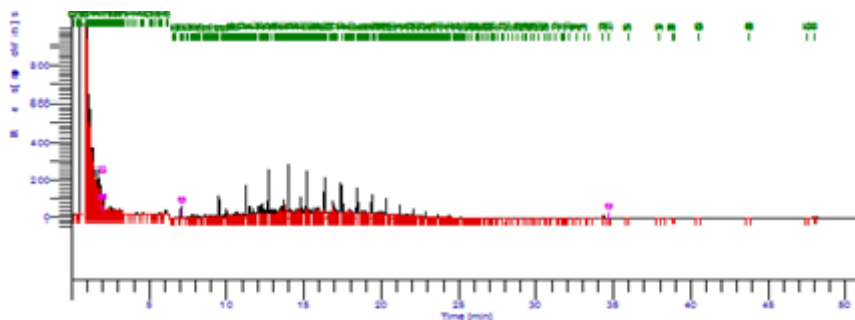
Nous avons dilué l'échantillon 10 fois donc l'indice d'hydrocarbure est de 44.464mg/l.
Le rendement : 88.928%.

➤ **Essai n° 6 :**

Les conditions sont :

- Volume de solution fille du solvant d'extraction :55 ml.
- Durée d'extraction : 15 min.
- Quantité du gasoil : 50 mg.

Le chromatogramme :



Indice Hydrocarbure dans l'eau

Pic #	Composé Nom	Temps [min]	Surface [uV*sec]	Hauteur [uV]	BL	Indice mg/l
1	HC	20.850	29217909.11	8.80e+06		3.3801

On a dilué l'échantillon 12 fois, l'indice d'hydrocarbure est de 40.5612 mg/l.
Le rendement : 81.122%.

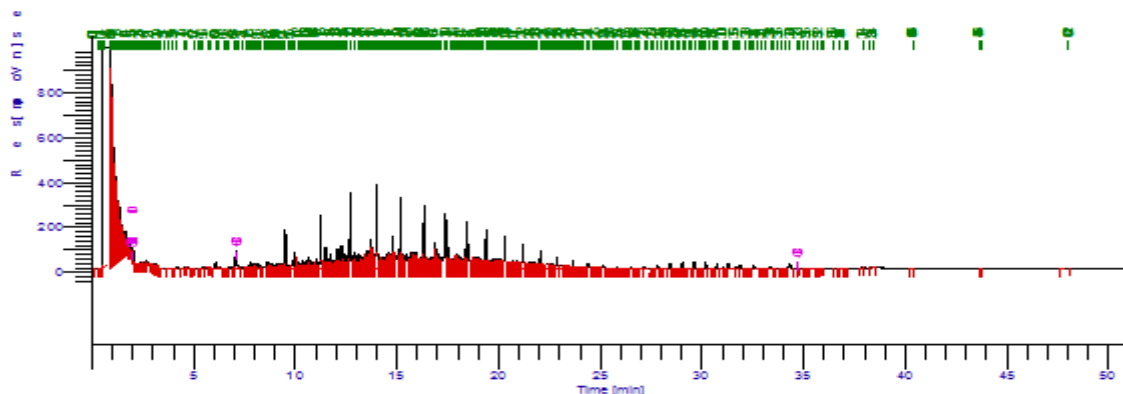
➤ **Essai n° 7 :**

Les conditions :

- Volume de solution fille du solvant d'extraction :45 ml.
- Durée d'extraction : 45 min.
- Quantité du gasoil : 50 mg.

Le

chromatogramme :



Indice Hydrocarbure dans l'eau

Pic #	Composé Nom	Temps [min]	Surface [uV*sec]	Hauteur [uV]	BL	Indice mg/l
HC		20.850	39402744.69	1.20e+07		4.5584

Le facteur de dilution de cet échantillon est 10. Donc l'indice d'hydrocarbure est de : 45,584mg/l.

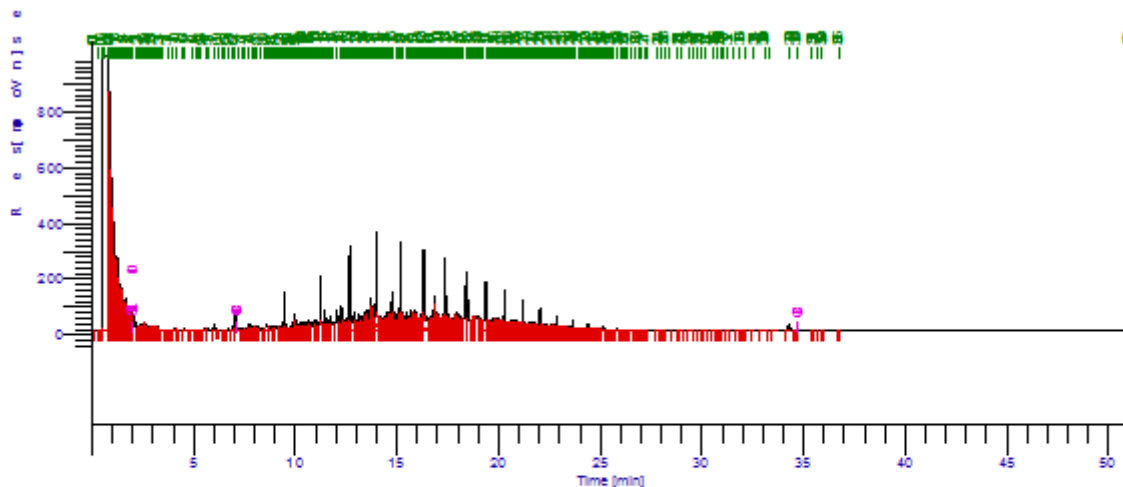
Le rendement : 91.168%.

➤ **Essai n° 8 :**

Les conditions :

- Volume de solution fille du solvant d'extraction :55 ml.
- Durée d'extraction : 45 min.
- Quantité du gasoil : 50 mg.

Le chromatogramme :



Indice Hydrocarbure dans l'eau

Pic #	Composé Nom	Temps [min]	Surface [uV*sec]	Hauteur [uV]	BL	Indice mg/l
1	HC	20.800	36912260.42	1.16e+07		4.4176

Nous avons dilué l'échantillon 10 fois, l'indice d'hydrocarbure est de : 44.176 mg/l.

Le rendement est de : 88.352%

1.2 La matrice d'expériences :

Les conditions du domaine expérimental et les résultats sont données dans la matrice d'expérience suivante :

N° d'essai	Solvant (ml)	Durée (min)	Gasoil (mg)	Rendement%
01	45	15	10	62.047
02	55	15	10	73.732
03	45	45	10	76.866
04	55	45	10	93.668
05	45	15	50	88.928
06	55	15	50	81.122
07	45	45	50	91.168
08	55	45	50	88.352

D'après la matrice d'expérience on remarque que l'essai n° 4 et l'essai n°7 donnent les meilleurs rendements qui sont 93.668% et 91.168%, le faible rendement est celle de l'essai n° 1 est qui égal à 62.047%.

1.3 La matrice des effets :

On représente la matrice des effets à partir du modèle polynomial choisi pour le plan 2^3 .

($y = a_0 + a_1 A + a_2 B + a_3 C + a_{12} AB + a_{13} AC + a_{23} BC + a_{123} ABC$).

Le nombre de coefficients inconnus est de 2^3 . La matrice des effets s'écrit :

N° d'essai	moyenne	A	B	C	AB	AC	BC	ABC	Y %
01	+1	-1	-1	-1	+1	+1	+1	-1	62.047
02	+1	+1	-1	-1	-1	-1	+1	+1	73.732
03	+1	-1	+1	-1	-1	+1	-1	+1	76.866
04	+1	+1	+1	-1	+1	-1	-1	-1	93.668
05	+1	-1	-1	+1	+1	-1	-1	+1	88.928
06	+1	+1	-1	+1	-1	+1	-1	-1	81.122
07	+1	-1	+1	+1	-1	-1	+1	-1	91.168
08	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	88.352
effet	81.985	2.233	5.528	5.407	1.263	-4.889	-3.161	-0.016	

Le modèle mathématique s'écrit :

$$Y = 81.985 + 2.233 A + 5.528 B + 5.407 C + 1.263 AB - 4.889 AC - 3.161 BC.$$

1.3.1 Intervalle de confiance des coefficients :

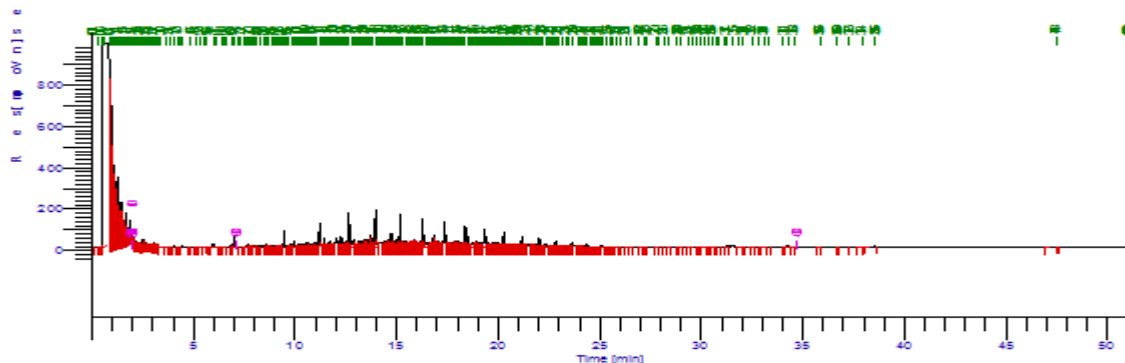
On étudie la variance du coefficient pour connaître leur intervalle de confiance, On effectue la détermination par des mesures au centre du domaine.

On a préparé 03 échantillons identiques avec les conditions suivants :

- Volume du solvant d'extraction : 50 ml.
- Durée d'extraction : 30 min.
- Quantité du gasoil : 30 mg.

Les résultats :

❖ Essai 01 :



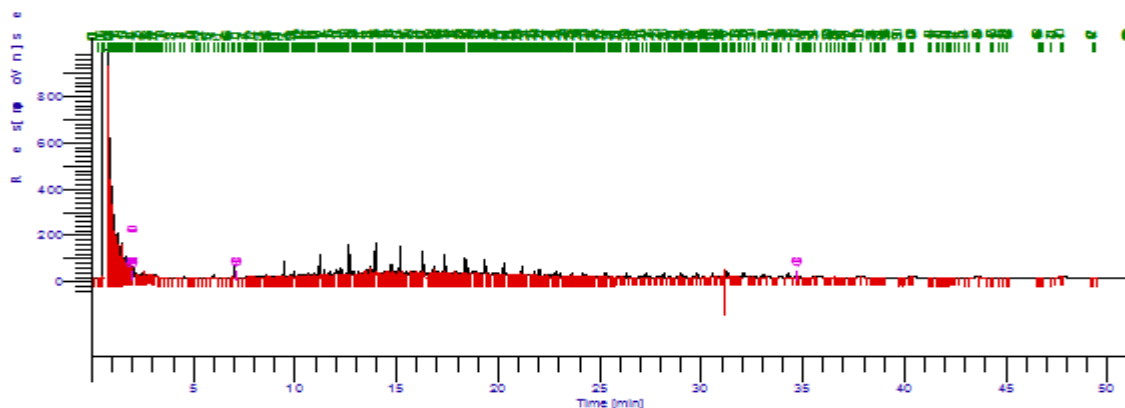
Indice Hydrocarbure dans l'eau

Pic #	Composé Nom	Temps [min]	Surface [uV*sec]	Hauteur [uV]	BL	Indice mg/l
1	HC	20.800	18 133 374.85	5.28e+06		2.1702

Le facteur de dilution égal à 10 donc l'indice d'hydrocarbures de l'essai est : 21.702mg/l.

Le rendement est de : 72.340%.

❖ Essai 02 :

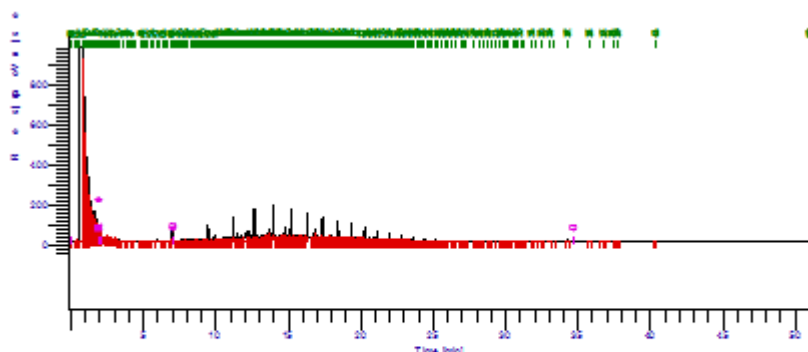


Indice Hydrocarbure dans l'eau

Pic #	Composé Nom	Temps [min]	Surface [uV*sec]	Hauteur [uV]	BL	Indice mg/l
1	HC	20.800	18 186 689.96	5.31e+06		2.1766

Le facteur de dilution est 10, l'indice d'hydrocarbure est de 21.766mg/l, le rendement est de 72.553%.

❖ Essai 03 :



Indice Hydrocarbure dans l'eau

Pic #	Composé Nom	Temps [min]	Surface [uV*sec]	Hauteur [uV]	BL	Indice mg/l
HC		20.800	18544224.33	5.48e+06		2.2194

Le facteur de dilution 10, l'indice d'hydrocarbure de 22.194mg/l, le rendement 73.980%.

Les résultats de mesure au centre du domaine d'étude sont représentés dans ce tableau :

N° D'essais	Volume du solvant (ml)	Durée (min)	Quantité de contaminant (mg)	Rendement %
01	50	30	30	72.340
02	50	30	30	72.553
03	50	30	30	73.890

Calcul de la variance au centre du domaine d'étude :

La variance :
$$S^2 = \frac{\sum(Y_i - \bar{Y})^2}{n-1}$$

Avec :

Y_i : le rendement au centre du domaine.

\bar{Y} : la moyenne des rendements au centre du domaine d'étude.

La variance : $S^2 = 0.795$.

L'écart type : $S = 0.892$.

L'intervalle de confiance de tout coefficient est : $a_i = t_{0,975} \frac{s}{\sqrt{N}}$

Où t est la variable de Student avec le nombre de degrés de liberté utilisés pour la détermination de s . On prend ici $t_{0,975} = 4.3027$ avec un risque de 5 %.

Donc finalement on obtient : $a_i \pm 1.357$.

1.4. Analyse statistique des résultats :

Le traitement des données expérimentales a été effectué à l'aide du logiciel Minitab17.

1.4.1 Représentation graphique des résultats :

a. Diagramme des effets principaux :

Le diagramme des effets principaux nous renseigne sur l'influence simultanée de tous les facteurs sur le rendement de l'extraction. Nous pouvons d'après ce diagramme (Figure 24) conclure que la durée de l'extraction et la quantité de contaminant sont les paramètres les plus influencé sur le rendement ; le volume de solution fille du solvant d'extraction est assez influencé sur le rendement.

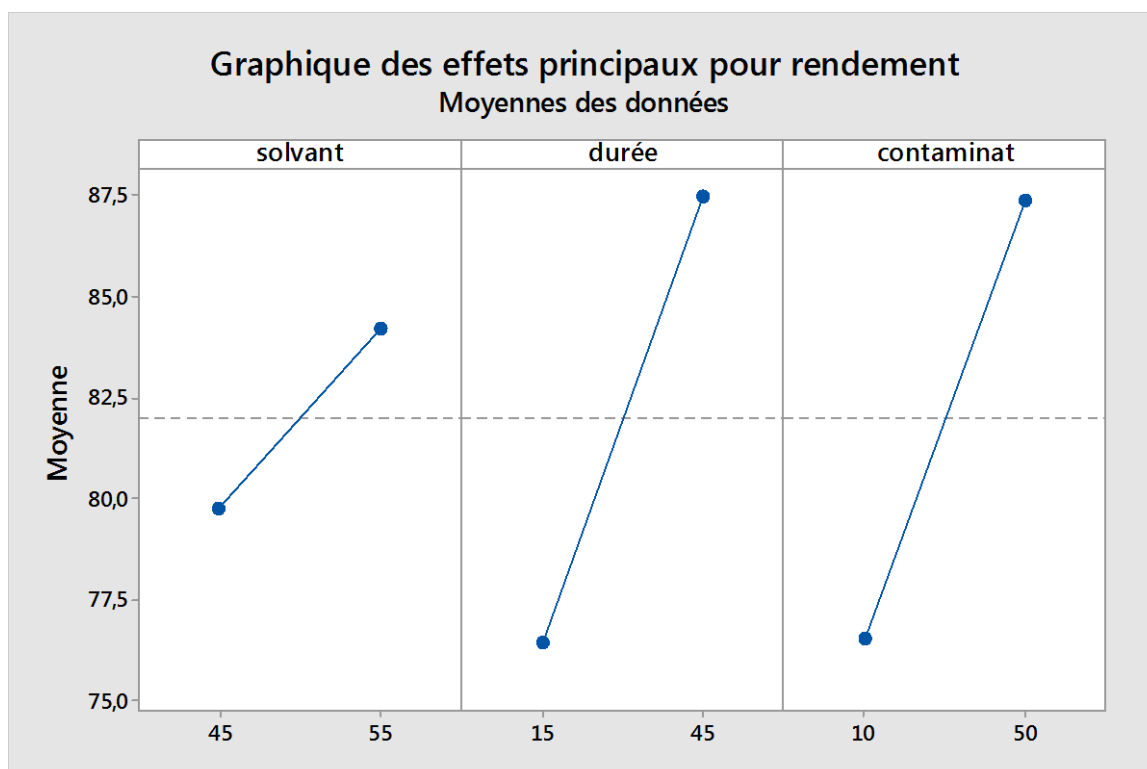


Figure 24: diagramme des effets principaux pour le rendement.

b. Diagramme des interactions :

Le diagramme des interactions est un diagramme des moyennes pour chaque niveau d'un facteur, le niveau du second facteur restant constant. les diagrammes des interactions sont utiles pour juger de la présence d'interaction.

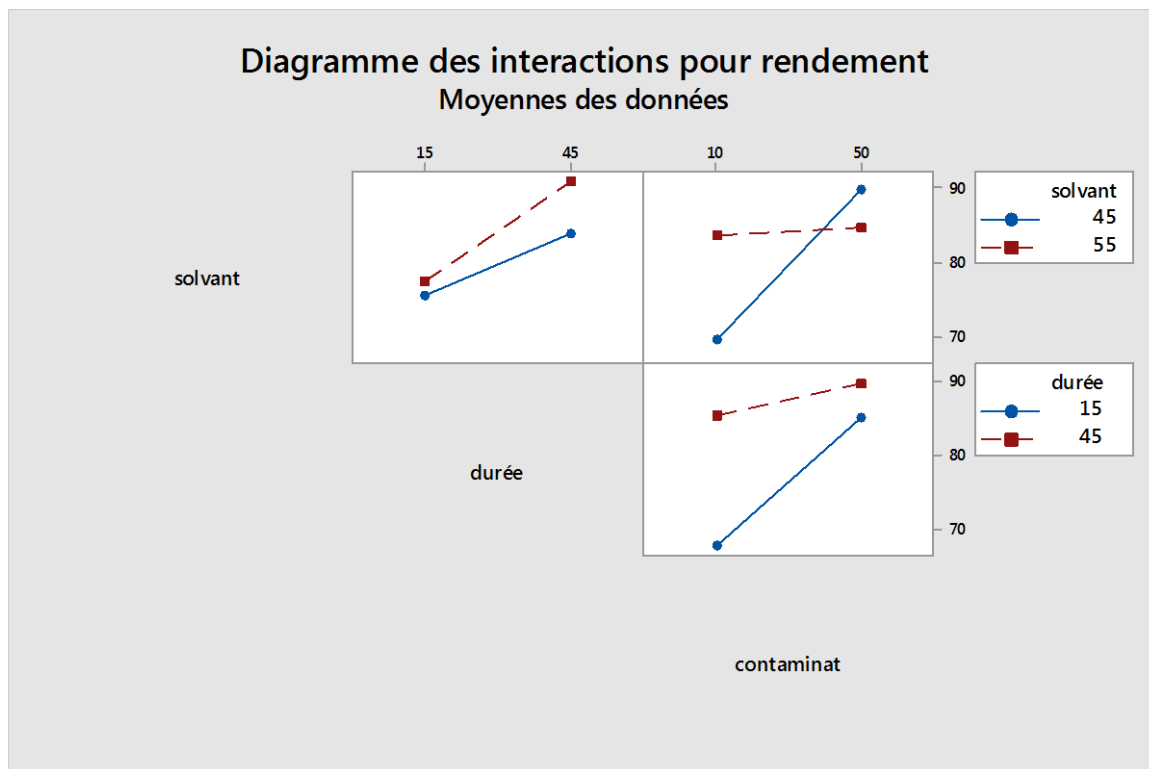


Figure 25 : diagramme des interactions pour le rendement d'extraction.

D'après ce diagramme on remarque une forte interaction entre la quantité de contaminant et le volume du solvant, et des faibles interactions entre la durée et le contaminant et solvant durée.

c. diagramme de contour :

On réalise graphiquement les contours 2D. Ces graphiques permettent de rechercher des solutions optimales plus désirables avec une meilleure précision possible. Cela nous permet d'examiner les résultats plus nettement. Les courbes de contour sont générées à l'aide de logiciel MINITAB 17.

D'après ce diagramme (figure 26) on remarque que l'augmentation de la durée d'extraction influe positivement sur le rendement, on peut avoir un rendement maximal supérieur à 90% si on utilise un volume du solvant de 54 ml et une durée de 45 min.

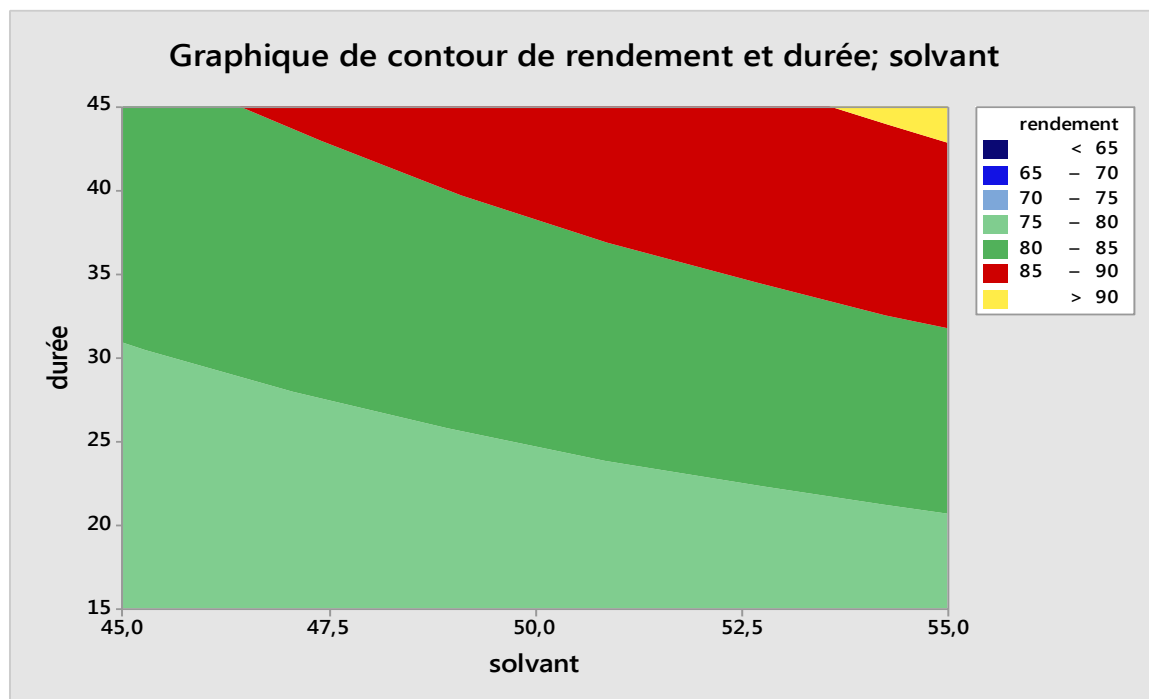


Figure 26: graphique de contour de rendement en fonction du solvant et durée.

D'après le graphique de contour (figure 27) on observe un rendement maximal varie entre 85 à 90% pour une quantité de contaminant varie de 40 à 50 mg et volume du solvant de 45 ml à 53ml.

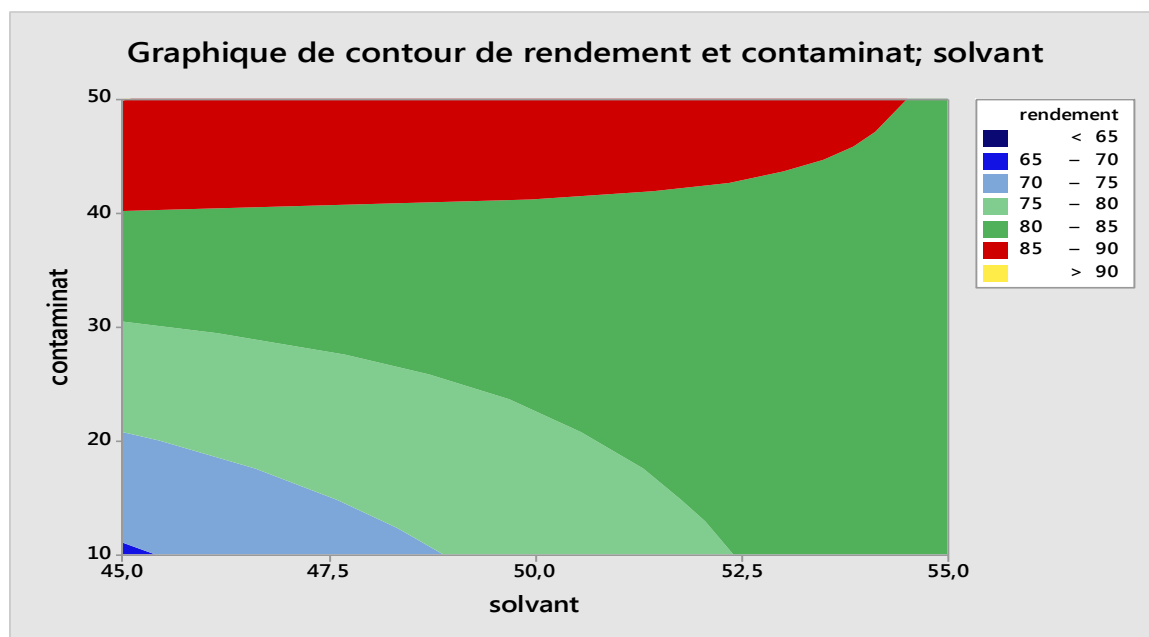


Figure 27 : Graphique de contour le rendement en fonction de contaminant et du solvant.

D'après la figure n° (28) on peut conclure que on peut avoir un rendement varié de 85 à 90 % , pour des quantité de contaminant varie de 10 à 50 mg et une durée de 15 à 45 min.

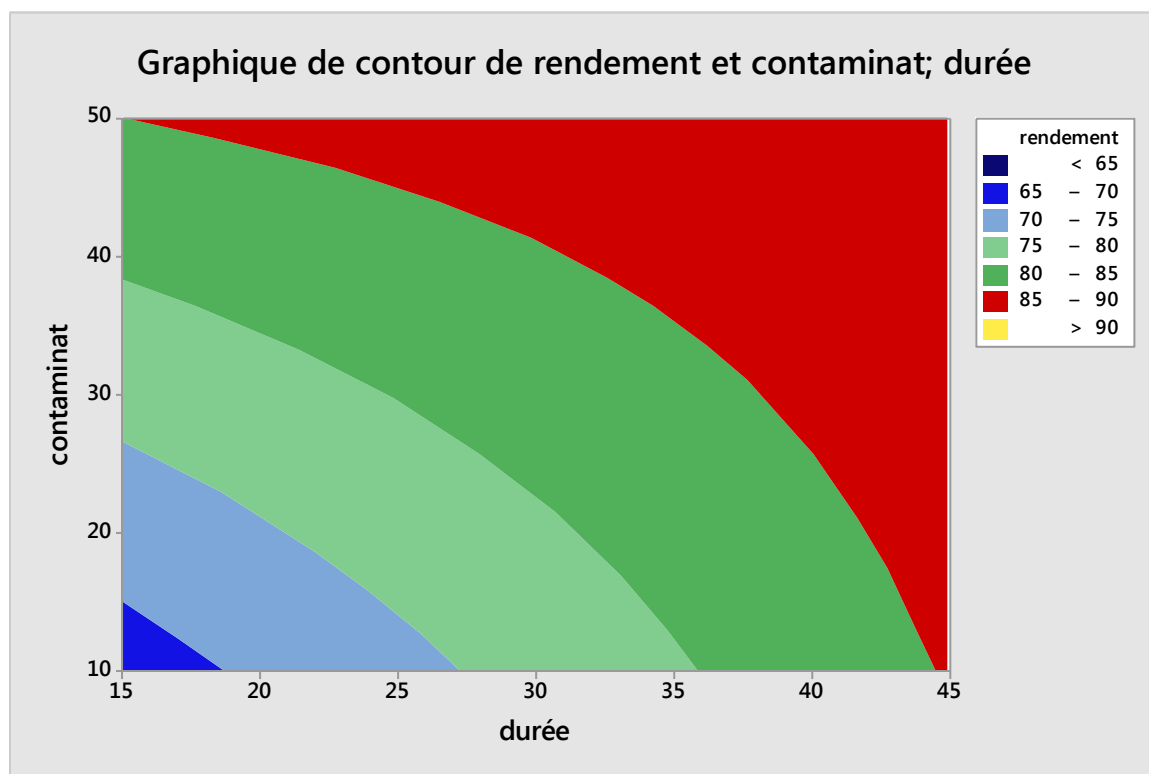


Figure 28 : graphique de contour le rendement en fonction de la durée et de contaminant.

D'après les 03 graphiques nous avons remarqué que l'augmentation de la durée améliore le rendement de l'extraction, donc nous avons fixé la durée d'extraction pour 45min, ensuite nous avons varié la quantité de contaminant et le volume du solvant d'extraction, enfin pour l'optimisation de ces deux facteurs nous avons tracé le graphique de contour de rendement en fonction du solvant et de quantité de contaminant on maintien la durée à 45min.

Ce graphe (figure n° 29) montre qu'on peut avoir un rendement de 88 à 92 % , si la quantité de contaminant varie de 10 à 50 mg et le volume du solvant est entre 51 à 54 ml.

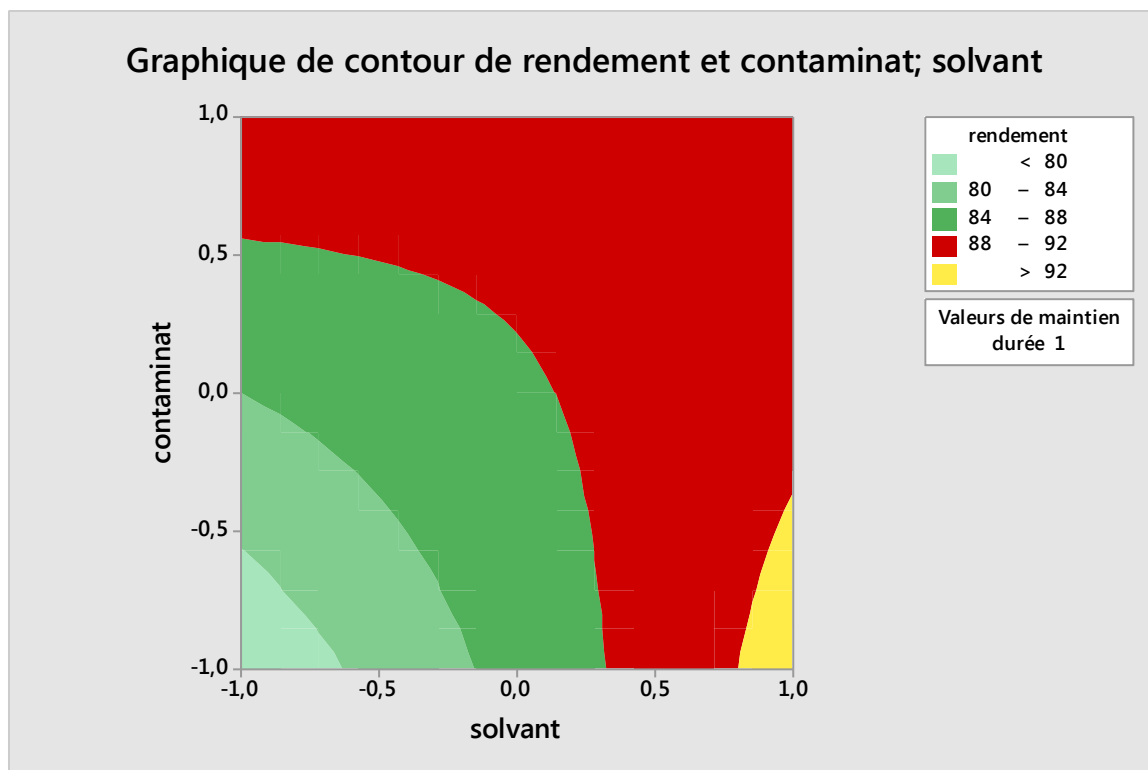


Figure 29 : Graphique de contour le rendement en fonction du solvant et de contaminat on maintien la durée à 45min.

2. Etude de l'extraction en milieu faible concentré en HCT :

Dans cette étude on varie deux paramètres le volume du solvant d'extraction et la durée, la quantité de contaminant reste constante égale à 10 mg.

Pour cette étude on utilise la stratégie du plan factoriel complet, avec 4 essais.

Les conditions des essais sont représenté dans le tableau suivant :

<i>Paramètre</i>	<i>Solvant (A)</i>	<i>Durée (B)</i>
Niveau -1	45	15
Niveau +1	55	45

2.1 La matrice des expériences :

<i>n° : D'essai</i>	<i>Solvant</i>	<i>durée</i>	Rendement
01	45	15	62.047
03	55	15	73.732
03	45	45	76.866
04	55	45	93.668

2.2 La matrice des effets :

n° : D'essai	Moyenne	A	B	AB	Rendement
01	+1	-1	-1	+1	62.047
02	+1	+1	-1	-1	73.732
03	+1	-1	+1	-1	76.866
04	+1	+1	+1	+1	93.668
<i>effets</i>	76.578	7.122	8.689	1.279	

Le modèle mathématique est sous la forme :

$$Y = 76.578 + 7.122A + 8.689 B + 1.279AB.$$

2.1.3 Analyse graphique des résultats :

a. diagramme des effets principaux :

D'après le graphique des effets principaux, on remarque que le volume du solvant et la durée ont la même influence pour le rendement de l'extraction, si on augmente simultanément ces deux facteurs le rendement augmente.

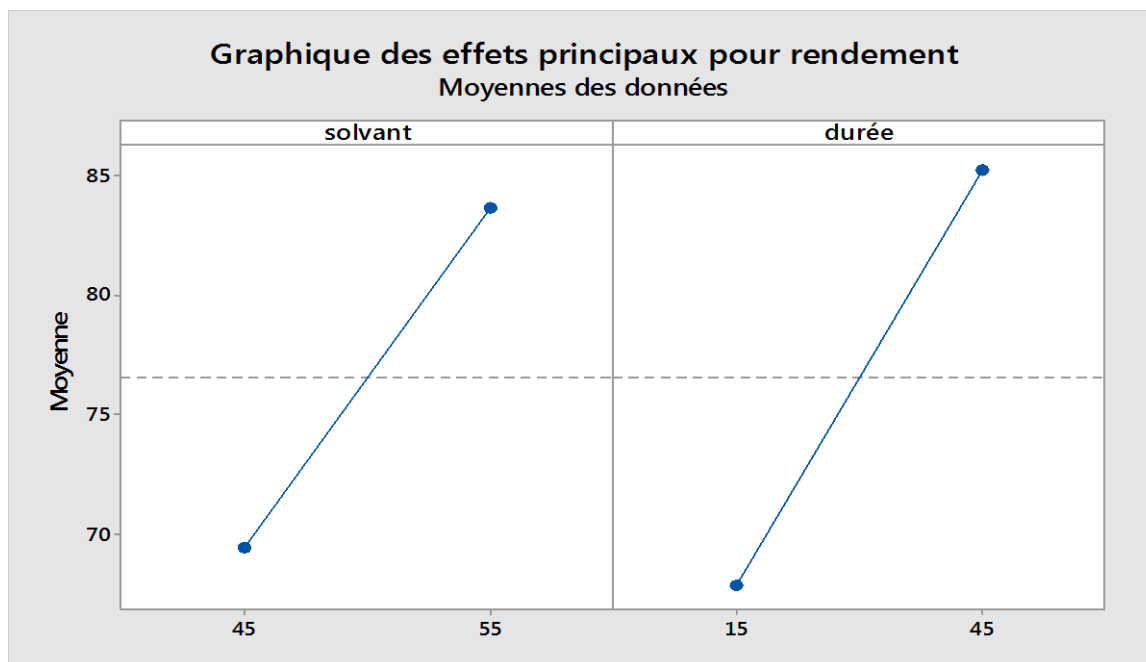


Figure 30 : graphique des effets principaux du solvant et de durée pour le rendement.

b. diagramme des interactions :

D'après le graphique d'interaction entre le volume du solvant et la durée, on remarque l'existence d'une faible interaction entre ces deux facteurs.

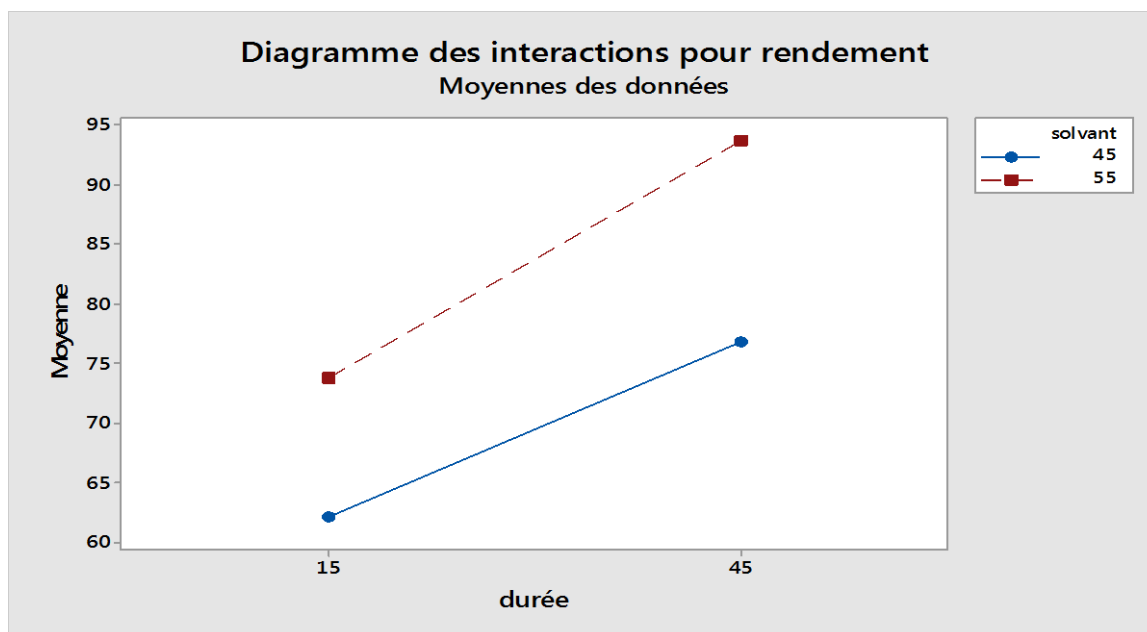


Figure 31: Diagramme des interactions entre la durée et le solvant.

c. Diagramme de contour :

Ce diagramme nous permet d'optimiser l'extraction en milieu faiblement concentré en HCT, On peut conclure que le rendement maximal de cette extraction est supérieur à 90% dans les conditions suivantes :

- volume de solution fille du solvant d'extraction de 53 ml à 55 ml.
- durée d'extraction de 40 à 45 min.

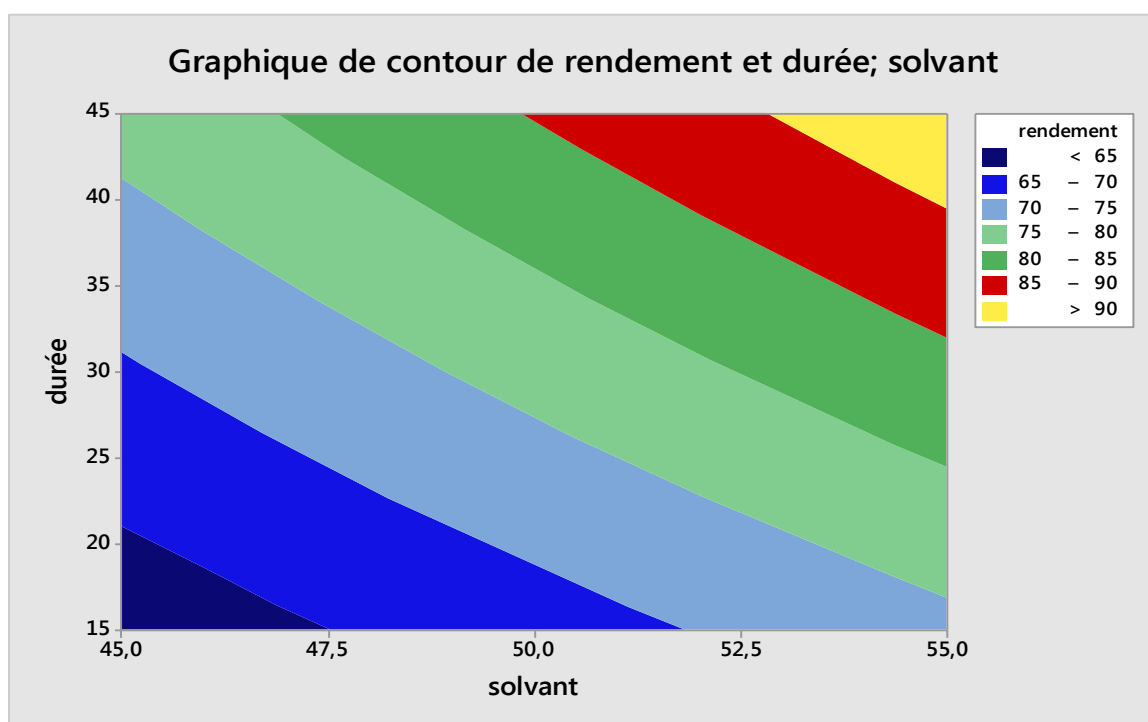


Figure 32: Graphique de contour de rendement en fonction du solvant et de durée.

D'après l'étude de l'extraction des hydrocarbures totaux dans l'eau, on peut conclure que les trois paramètres étudiés sont significativement influés sur le rendement. La durée et la quantité de contaminant ont presque la même influence, l'augmentation du volume de solvant de 5 ml augmente le rendement de 2.5%.

L'étude de l'extraction en milieu faiblement concentré en HCT montre que les valeurs de la norme eau iso 9377-2 (la durée 30 min, le volume du solvant 50ml) peut extraire 70% de la quantité totale des HCT initiale présente dans les eaux usées. Par contre, nos paramètres (55ml de solvant, 45 min d'agitation) nous permettent d'avoir un rendement de 93 %, donc une augmentation de 20%.

Conclusion générale:

Au cours de ce travail, nous avons étudié l'influence des différents paramètres tels que : le volume du solvant, le temps et la quantité de contaminant sur le rendement de l'extraction des hydrocarbures totaux dans l'eau déterminé par le chromatographie en phase gazeuse avec un détecteur à ionisation de flamme, par la méthode des plans d'expériences.

Nous avons dans un premier temps mis en œuvre d'un plan factoriel complet avec les trois facteurs. Afin de trouver les paramètres les plus influents sur le rendement, l'application de cette stratégie à ressortie deux facteurs important : la durée et la quantité de contaminant, le volume du solvant est assez influencé.

Dans un deuxième temps, les trois facteurs ont été étudié par les graphiques de surface réponse. Ensuite, une étude de l'extraction en milieu faible concentré en hydrocarbure totaux a été effectuée par plan factoriel complet à deux facteurs.

La recherche des conditions optimales, effectuée par l'analyse des diagrammes de contour, a permis de localiser le rendement à des valeurs supérieures à 90%. Celle-ci correspond aux valeurs suivantes des facteurs : une quantité de contaminant varie de 10 à 50 mg et le volume du solvant est entre 51 à 54 ml, la durée est de 45 min.

La modélisation et l'optimisation par cette méthodologie ont été effectuées à l'aide du logiciel MINITAB17.

Recommandation :

En perspectives, nous avons envisagé de compléter ce travail en faisant varier d'autres facteurs tels que : la température, la vitesse d'agitation, le type de solvant et le volume d'échantillon. Ces facteurs pourraient également être introduits dans la recherche des conditions optimales de rendement d'extraction. Ceci afin d'assurer le bon contrôle des quantités d'hydrocarbures totaux rejetés dans les eaux.

Bibliographie :

Introduction :

1. SOLTANI M., . Distribution lipidique et voies métaboliques chez quatre bactéries Gram négatives hydrocarbonoclastes. Variation en fonction de la source de carbone. *Thèse de doctorat de l'université Paris 6, spécialité chimie analytique*, 2004.
2. GABET S., Remobilisation d'Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) présents dans les sols contaminés à l'aide d'un tensioactif d'origine biologique. *Thèse de doctorat de l'université de Limoges, spécialité Chimie et Microbiologie de l'eau*.
3. Jean-Michel Bergue ; Danielle Mérienn ; La pollution des sols par les hydrocarbures ; Laboratoire régional de Rouen ; 1986.
4. Omar Boutras : Propriétés Adsorbantes D'argiles Pontées Organophiles : Synthèse Et Caractérisation, Université de Limoges, 2003.

Chapitre 1 : pollution des eaux par les hydrocarbures totaux.

1. ROUIDI Sonia ; thèse de doctorat « évaluation de la contamination par les Hydrocarbures des sédiments superficiels (fluviaux et marins) de la région de Skikda analyse statistique ;université Badji Mokhtar – Annaba – Alger 2014.
2. Agence de l'eau ARTOIS PICARDIE ; « L'eau et l'industrie » ; septembre 2004.
[Http://www.eau-artois-picardie.fr](http://www.eau-artois-picardie.fr).
3. MEKHALFI Faiza ; «réutilisation des eaux résiduaires industrielles épurées comme eau d'appoint dans un circuit de refroidissement », mémoire de magister ,université SKIKDA.
4. FEPS fondation de l'eau potable sure « la pollution de l'eau » ;www.safewater.org
5. Centre d'Expertise en Analyse Environnementale Du Québec., « Détermination des hydrocarbures pétroliers (C10 à C50) : dosage par chromatographie en phase gazeuse couplée à un détecteur à ionisation de flamme, MA. 400 – HYD. 1.1, Rév. 1 », Ministère du Développement durable, de l'Environnement, de la Faune et des Parcs du Québec, 2013, 16 p.
6. pointard jealien , « mise en point d'un protocole pour l'analyse des hydrocarbures totaux dans l'eau » , université pierre et marie curie , Ecole des mines de paris et Ecole nationale de génie Rural des eaux et des forêt ;26/09/2008.
7. the international tanker owners pollution federation limited (ITOPF) ;« guide d'information technique (Echantillonnage et suivi des déversements d'hydrocarbures en mer) » www.itopf.com .
8. Centre D'Expertise en Analyse Environnementale du Québec, « Détermination des huiles et des graisses dans les eaux : méthode gravimétrique, MA. 415 – HGT 2.0 », 2011.
9. BERNE .F ; CORDONNIER. J ; « traitement des eaux », édition Technip 1991.

10. RODIER Jean ; « l'analyse de l'eau » , 8^{ème} édition ,Dunod paris 200
11. FARINE Elise ; « recherche et développement d'une méthode alternative d'identification Des hydrocarbures totaux » ; juin – décembre 2003.

Chapitre2 : échantillonnage des eaux usées.

1. Franck EYMERY et Jean-Marc CHOUBERT (coordination) GUIDE TECHNIQUE : Pratiques d'échantillonnage et de conditionnement en vue de la recherche de micropolluants émergents et prioritaires en assainissement collectif et industriel ; 2011.
2. MINISTÈRE DU DÉVELOPPEMENT DURABLE, DE L'ENVIRONNEMENT ET DES PARCS DU QUÉBEC, *juillet 2008, Guide d'échantillonnage à des fins d'analyses environnementales : Cahier 1 – Généralités*, Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec, 58 p., 3 annexes.
http://www.ceaeq.gouv.qc.ca/documents/publications/guides_ech.htm.
3. MINISTÈRE DU DÉVELOPPEMENT DURABLE, DE L'ENVIRONNEMENT ET DES PARCS DU QUÉBEC, *Guide d'échantillonnage à des fins d'analyses environnementales : Cahier 2 – Échantillonnage des rejets liquides*, Québec, Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec, Édition courante,
http://www.ceaeq.gouv.qc.ca/documents/publications/guides_ech.htm
4. Norme ISO 5667-3 :2003 Qualité de l'eau – Echantillonnage – Partie3 : Lignes directrices pour la conservation et la manipulation des échantillon d'eau.
5. MINISTÈRE DU DÉVELOPPEMENT DURABLE, DE L'ENVIRONNEMENT, DE LA FAUNE ET DES PARCS DU QUÉBEC, 2013. *Protocole d'échantillonnage de l'eau du circuit des tours de refroidissement pour la recherche des légionelles*, Québec, Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec, 13 p.
<http://www.ceaeq.gouv.qc.ca/documents/publications/echantillonnage.htm>
6. Environnement canada ; Manuel d'échantillonnage sur le terrain à l'usage des inspecteurs ; 2^o édition.
7. SIARP ;Guide méthodes de mesure, prélèvement et analyse des eaux usées ; version 2011.
8. CCME : le conseil canadien des ministres de l'environnement ; manuel des protocoles d'échantillonnage pour l'analyse de la qualité de l'eau au canada ; 2001.

Chapitre 3 : méthodes séparatives.

1. Amalric L., Cabillic J., Lardy-Fontan S., Strub M.-P. (2011) - Compatibilité des méthodes d'analyse des substances organiques avec les exigences des programmes de surveillance de la DCE. Rapport final. BRGM/RP-59499-FR, 94 p.,
2. Skoog D.A., West D.M., Holler F.J. *Chimie Analytique*. Traduction de la 7ème édition américaine par Buess-Hermann C., Dauchot- Weymeers J., Dumont F., De Boeck Université, 1997.
3. Rhode R. *Extraction Liquide/Liquide*. Cours du Lycée Pradeau la Sède, Tarbes, 1998.
4. Wilkinson K.J. *Extraction Liquide-Liquide*. Cours de chimie analytique – I, Chimie Analytique et Biophysicochimie de l'Environnement. Université de Genève, Sciences II. http://www.unige.ch/cabe/chimie_anal/extraction_liq_notes.pdf.
5. Kuhn R., Lederer E. Zerlegung des Carotins in seine Komponenten. (Über das Vitamin des Wachstums, I. Mitteil). *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft*, 1931.
6. Kuhn R., Winterstein A., Lederer E. *Hoppe-Seylers Zeitschrift für Physiologische Chemie*, 1931.
7. Martin A.J.P., Synge R.L.M. A new form of chromatogram employing two liquide phases - 1. A theory of chromatography - 2. Application of the microdetermination of the higher monoaminoacids in proteins. *Biochemistry Journal*, 1941.
8. Arpino P., Prévôt A., Serpinet J., Tranchant J., Vergnol A., Wittier P. *Manuel Pratique de Chromatographie en Phase Gazeuse*. Ed. Masson, Paris, 1995.
9. Rosset R., Caude M., Jardy A. *Chromatographies en Phase Liquide et supercritique* . Ed. Masson, Paris, 1991.
10. Richardin P. *La chromatographie*. <http://www.culture.gouv.fr/culture/conservation/fr/methodes/chromato.htm>.
11. Caude M., Jardy A. Chromatographie en phase liquide – Théorie et méthodes de séparation. In *Techniques de l'Ingénieur*, 1994.
12. Bouchonnet S., Libong D. Le couplage chromatographie en phase gazeuse-spectrométrie de masse. *L'Actualité Chimique*, 2004.
13. Burgot Gwenola . Burgot Jean-Louis ; Méthodes instrumentales d'analyse chimique et applications . 3^e Edition , Lavoisier ,2011.
14. Rouessac Francis., Rouessac Annick., Cruché Daniel., Analyse chimique : Méthodes et techniques instrumentales modernes ; Paris 2004.
15. Bassez Marie-Paule., Chromatographie en phase gaz, <http://chemphys.ustrasbg.fr/mpb>.

Chapitre 4 : plans d'expériences.

1. GOUPY Jacques ; Introduction aux Plans d'expériences . Dunod . Paris. (2001).
2. BOX George.E. P. , HUNTER William G. , HUNTER J. Stuart ; Statistics for Experimenters, deuxième édition . John Wiley and Sons. New-York. (2005).
3. LEPADATU Daniel ; Thèse de Doctorat , optimisation des procédés de mise en forme par Approche couplée , plans d'expériences , éléments finis et surfaces de réponse .Engineering science, Université d' Angers , France, 2006 .
4. TRIBOULET philippe ; notions de bases sur les plans d'expériences , lycées Niepce – chalon sur Saône , 09/09/2008 .
5. HUSER Herve ; introduction aux plans et matrices d'expériences . Ecole Doctorale Gay-Lussac , séminaire Échantillonnage et mesure en environnement , Egletons 2011.
6. HOINARD claud ; les plans factoriels complet, Mai 2009.
7. DROESBEKE J. J.; FINE J.; SAPORTA G., Plans d'expériences: applications à l'entreprise. Editions *TECHNIP*, 1997.
8. GOUPY Jacques ; Les plans d'expériences , revue Modulad , 2006
9. Rousselle J.J. Thèse de doctorat. Les contours actifs, une méthode de segmentation application à l'imagerie médicale. Université François Robelais, 2003.
10. Goupy J., Etude comparative de divers plans d'expériences, *Revue statistiques appliquées*. 1990, tome 38, N°4.
11. YAHIAOUI idris ; les plans d'expériences initiation à la construction et l'analyse des Plans factoriels complets à deux niveaux et du plans composite centré. Université A . MIRA Bejaia 2014/2015.
12. CHAPOUILLE. P, "Planification Et Analyse Des Expériences", Masson et CIE, Paris 1973.
13. Goupy.J, "plans d'expériences pour surfaces de réponse", Edition Dunod, Paris, 1999.
14. Gillon.F, "Modélisation et optimisation par plans d'expériences d'un moteur à commutations électroniques", Thèse doctorat de l'université de Lille, 1997.

Chapitre 5 : Matériels et méthodes :

1. ISO 9377-2 :2000 qualité de l'eau – détermination de l'indice hydrocarbure
Partie 2 : méthode par extraction au solvant et chromatographie en phase gazeuse.

Table de STUDENT

k	γ										
	0.25	0.20	0.15	0.10	0.05	0.025	0.010	0.005	0.0025	0.0010	0.0005
1	1.000	1.376	1.963	3.078	6.314	12.71	31.82	63.66	127.3	318.3	636.6
2	0.816	1.061	1.386	1.886	2.920	4.303	6.965	9.925	14.09	22.33	31.60
3	0.765	0.978	1.250	1.638	2.353	3.182	4.541	5.841	7.453	10.21	12.92
4	0.741	0.941	1.190	1.533	2.132	2.776	3.747	4.604	5.598	7.173	8.610
5	0.727	0.920	1.156	1.476	2.015	2.571	3.365	4.032	4.773	5.893	6.869
6	0.718	0.906	1.134	1.440	1.943	2.447	3.143	3.707	4.317	5.208	5.959
7	0.711	0.896	1.119	1.415	1.895	2.365	2.998	3.499	4.029	4.785	5.408
8	0.706	0.889	1.108	1.397	1.860	2.306	2.896	3.355	3.833	4.501	5.041
9	0.703	0.883	1.100	1.383	1.833	2.262	2.821	3.250	3.690	4.297	4.781
10	0.700	0.879	1.093	1.372	1.812	2.228	2.764	3.169	3.581	4.144	4.587
11	0.697	0.876	1.088	1.363	1.796	2.201	2.718	3.106	3.497	4.025	4.437
12	0.695	0.873	1.083	1.356	1.782	2.179	2.681	3.055	3.428	3.930	4.318
13	0.694	0.870	1.079	1.350	1.771	2.160	2.650	3.012	3.372	3.852	4.221
14	0.692	0.868	1.076	1.345	1.761	2.145	2.624	2.977	3.326	3.787	4.140
15	0.691	0.866	1.074	1.341	1.753	2.131	2.602	2.947	3.286	3.733	4.073
16	0.690	0.865	1.071	1.337	1.746	2.120	2.583	2.921	3.252	3.686	4.015
17	0.689	0.863	1.069	1.333	1.740	2.110	2.567	2.898	3.222	3.646	3.965
18	0.688	0.862	1.067	1.330	1.734	2.101	2.552	2.878	3.197	3.610	3.922
19	0.688	0.861	1.066	1.328	1.729	2.093	2.539	2.861	3.174	3.579	3.883
20	0.687	0.860	1.064	1.325	1.725	2.086	2.528	2.845	3.153	3.552	3.850
21	0.686	0.859	1.063	1.323	1.721	2.080	2.518	2.831	3.135	3.527	3.819
22	0.686	0.858	1.061	1.321	1.717	2.074	2.508	2.819	3.119	3.505	3.792
23	0.685	0.858	1.060	1.319	1.714	2.069	2.500	2.807	3.104	3.485	3.767
24	0.685	0.857	1.059	1.318	1.711	2.064	2.492	2.797	3.091	3.467	3.745
25	0.684	0.856	1.058	1.316	1.708	2.060	2.485	2.787	3.078	3.450	3.725
26	0.684	0.856	1.058	1.315	1.706	2.056	2.479	2.779	3.067	3.435	3.707
27	0.684	0.855	1.057	1.314	1.703	2.052	2.473	2.771	3.057	3.421	3.690
28	0.683	0.855	1.056	1.313	1.701	2.048	2.467	2.763	3.047	3.408	3.674
29	0.683	0.854	1.055	1.311	1.699	2.045	2.462	2.756	3.038	3.396	3.659
30	0.683	0.854	1.055	1.310	1.697	2.042	2.457	2.750	3.030	3.385	3.646
40	0.681	0.851	1.050	1.303	1.684	2.021	2.423	2.704	2.971	3.307	3.551
50	0.679	0.849	1.047	1.299	1.676	2.009	2.403	2.678	2.937	3.261	3.496
60	0.679	0.848	1.045	1.296	1.671	2.000	2.390	2.660	2.915	3.232	3.460
80	0.678	0.846	1.043	1.292	1.664	1.990	2.374	2.639	2.887	3.195	3.416
100	0.677	0.845	1.042	1.290	1.660	1.984	2.364	2.626	2.871	3.174	3.390
120	0.677	0.845	1.041	1.289	1.658	1.980	2.358	2.617	2.860	3.160	3.373
∞	0.674	0.842	1.036	1.282	1.645	1.960	2.326	2.576	2.807	3.090	3.291

Guide d'utilisation de MINITAB 17 pour la création et l'analyse du plan factoriel :

Stat > DOE (plan d'expériences)

Ces fonctions avancées de plan d'expériences (DOE) vous aident à améliorer vos procédés. Vous pouvez filtrer les facteurs afin de déterminer ceux qui sont importants pour l'explication des variations du procédé. Minitab vous aide ensuite à comprendre les [interactions](#) entre facteurs et leurs effets sur votre procédé. Vous pouvez alors rechercher les paramètres de facteurs qui optimisent les performances du procédé.

Sélectionnez l'une des commandes suivantes :

> Plan factoriel

[Créer un plan factoriel](#) : Génère des plans à deux niveaux, soit factoriels fractionnaires, soit factoriels complets, ainsi que des plans factoriels en parcelles divisées (split plot) et des plans de Plackett-Burman

[Définir un plan factoriel personnalisé](#) : Crée un plan factoriel à partir de données figurant déjà dans la feuille de travail

[Sélectionner un plan optimal](#) : Sélectionne un sous-ensemble de points du plan, accroît un plan ou évalue un plan

[Prétraiter les réponses pour l'analyse de la variabilité](#) : Calcule des statistiques dans une colonne de réponses unique à partir de répétitions ou de répliques expérimentales

[Analyser un plan factoriel](#) : Ajuste des plans à deux niveaux, soit factoriels fractionnaires, soit factoriels complets, ainsi que des plans factoriels en parcelles divisées et des plans de Plackett-Burman

[Analyser la variabilité](#) : Détecte et modélise les effets de dispersion dans les expériences factorielles à deux niveaux

[Diagrammes factoriels](#) : Trace des graphiques des effets principaux, des diagrammes des interactions ou des graphiques en cube pour les plans à deux niveaux, soit factoriels fractionnaires, soit factoriels complets, ainsi que pour les plans de Plackett-Burman

[Graphique de contour](#) et [diagramme de surface](#) : Trace un graphique de contour et un diagramme de surface de réponse tridimensionnel

[Optimisation des réponses](#) : Calcule une solution numérique optimale et trace un diagramme interactif pour identifier plus facilement la combinaison des paramétrages de facteurs qui optimisent conjointement un ensemble de réponses

[Graphique de contour superposé](#) : Trace un graphique de contour pour des réponses multiples

HEXANE :

1. Généralités :

Formule général : C_6H_{14} .

L'hexane est un mélange d'hydrocarbures liquide dont le constituant principal est généralement le n-hexane de formule $CH_3 - (CH_2)_4 - CH_3$. Généralement retrouvé dans l'industrie à une teneur de 40 à 50% dans les mélanges commerciaux.

L'hexane est utilisé comme solvant dans l'industrie chimique.

2. principales données physico-chimiques :

L'hexane est un liquide incolore, volatil, et d'odeur désagréable. Il n'est pas soluble dans l'eau mais miscible par la plupart des solvants organiques.

C'est un bon solvant pour des graisses, des cires ,des résines ...

C'est un produit stable dans les conditions normales d'emploi, mais il peut réagir fortement avec les produits oxydants.