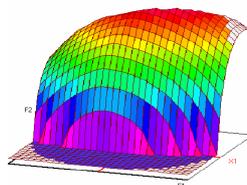




Année Universitaire : 2013-2014



Master Sciences et Techniques CAC Agiq
**Chimométrie et Analyse Chimique : Application à la gestion industrielle
de la qualité**

MEMOIRE DE FIN D'ETUDES
Pour l'Obtention du Diplôme de Master Sciences et Techniques

**Validation statistique de la méthode de dosage des
sulfates dans l'eau traitée par la néphélométrie**

Présenté par:

AZOUGGAGH Asmae

Encadré par:

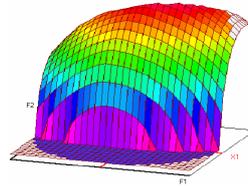
- Mme OUALI ALAMI Omkeltoum ONEE Fès
- Mr EL GHADRAOUI EL Hossein FST Fès

Soutenu Le 16 Juin 2014 devant le jury composé de:

- Mr EL GHADRAOUI EL Hossein
- Mr EL ASRI Mohamed
- Mr BOUAYAD Abdeslam



Stage effectué à : L'office national de l'électricité et de l'eau potable, Branche
eau de Fès



Master ST CAC Agiq

Mémoire de fin d'études pour l'obtention du Diplôme de Master Sciences et Techniques

Nom et prénom: AZOUGGAGH Asmae

Année Universitaire : 2013/2014

Titre: validation statistique de la méthode de dosage des sulfates dans l'eau traité par la néphélogométrie.

Résumé

Mon travail de stage s'est déroulé au laboratoire de contrôle de la qualité de l'eau potable à Fès.

De nos jours, ce laboratoire s'est mis au diapason des normes internationales de la qualité afin de produire une eau potable saine et acceptable pour la consommation humaine.

En conséquence, ce laboratoire a obtenu cette année, la certification des activités de traitement et de production d'eau potable, selon le référentiel NM ISO 22000-V

En recevant cette distinction l'ONEE de Fès devient ainsi la première unité de l'Office à être certifiée pour les activités de traitement et de production d'eau potable.

L'objectif de mon travail au sein du laboratoire de Contrôle de la qualité de l'eau potable vise à valider la technique de dosage de sulfate dans l'eau traitée par la néphélogométrie, en se basant sur la méthode classique: La linéarité, La fidélité, La justesse, La limite de détection et de La quantification.

Mots clés: validation, sulfate, néphélogométrie, test statistique, ONEE.



Sommaire

Introduction	3
PRESENTATION ONEE	4
1-La Certification NM ISO 22000-V	6
2-Complexe de production d'Oued Sebou :	6
3-Laboratoire Régional de Fès	7
4-Approche théorique de L'EAU et sa composition chimique.	8
5-Différents types d'eau.....	8
6-La Présentation de la filière de traitement à la station.....	9
A Prétraitement	10
B-Traitement	12
Partie Bibliographique	14
I-Généralité sur les sulfates	15
1-Définition.....	15
3-origine de sulfate	15
4- Impact des sulfates sur la santé.	16
5- Autres problèmes causés par le sulfate.....	16
II- La néphélogétrie	16
III- La validation d'une méthode d'analyse.....	17
1-Définition de la validation	17
2- Critères de la validation	17
IV- Etude statistique de la validation	18
1- Test de comparaison des pentes	18
2- Test de comparaison des ordonnée à l'origine	19
3- Test de comparaison des ordonné à l'origine avec zéro.....	20
4- Test de comparaison des Test d'homogénéité des variances (COCHRAN)	20
5- Test de l'existence d'une pente significative	21
6-Test de validité de la droite de régression « Test de FISCHER »	21
7-Recherche d'une moyenne des recouvrements aberrants « Test de GRUBBS simple »	22



8- Calcul du recouvrement et le calcul de Biais relatif	23
9-Calcul de la limite de détection et la limite de quantification	23
Partie expérimental	24
I-Dosage des sulfates	25
1-Principe	25
2-réactifs.....	25
3-Mode opératoire	25
II-Courbe d'étalonnage	26
III-Etude statistique	27
1- Etude de la linéarité	27
A-Calcul des paramètres statistique pour les deux droites D1 et D2	27
B-Test d'homogénéité des variances (COCHRAN) Sans matrice	27
C-Tests de comparaison des deux droites	30
- Test de comparaison des pentes	30
- Test de comparaison des ordonnée à l'origine	31
- Test de comparaison des ordonné à l'origine avec zéro	31
D-Test de l'existence d'une pente significative par test F de Fisher (ANOVA)	32
E-Test de la validité de la droite de régression par le test de Fisher (ANOVA)	33
2- Justesse :	34
A-Test d'homogénéité des variances (COCHRAN)	35
B-Test d'homogénéité des moyennes par Test de Fisher	35
C-Estimation du recouvrement moyen et de son intervalle de confiance.....	36
3- Fidélité.....	36
A-Détermination de pourcentage de recouvrement	36
B-Homogénéité des variances par le test de Cochran.....	37
C-Recherches des moyennes et des valeurs suspectes.....	38
D-Estimation de la répétabilité et la Fidélité intermédiaire	39
4- Calcul de Limite de détection et de quantification	39
Conclusion	41
Annexe	42
Référence Bibliographique	47



Introduction

L'eau d'alimentation humaine c'est toute eau destinée à la boisson quelque soit le mode de sa production et de sa distribution. Cette matière, est l'élément essentiel pour la survie de tous les êtres vivants. Sans la présence de cette ressource naturelle précieuse et vitale, la vie serait extrêmement réduite car les êtres vivants sont composés en grande partie d'eau.

En raison de ses propriétés acido-basiques, ce composé chimique est l'un des principaux solvants qui a besoin d'être protégé contre les effets néfastes de la pollution, car un grand pourcentage des maladies enregistrées dans les pays en voie de développement, sont manifestement liées à la consommation de l'eau. « *L'eau y étant un vecteur de maladies graves voire mortelles* ».

Cependant, le MAROC est considéré parmi les pays qui donnent une grande importance à la surveillance, la protection et le traitement de l'EAU, car de nos jours cela constitue une nécessité absolue qui vise à produire une eau saine ne contenant ni micro-organisme, ni substances chimiques nocives.

Pour cela, il est primordial de se doter d'outils d'analyses 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'utilisation des méthodes statistiques de la validation. Ceci permettra en effet d'adapter une démarche qualifiée, visant à assurer des résultats de qualité

L'objectif de ce travail au sein du laboratoire de Contrôle de la qualité de l'eau potable vise à valider la technique de dosage des sulfates dans l'eau traitée par la néphélométrie, en se basant sur la méthode classique: la linéarité, la fidélité, la justesse, la limite de détection et de la limite de quantification.

Le contenu du rapport couvre: La présentation de l'ONEE, La bibliographie et les résultats et discussions.



Présentation de l'ONEE

Cette partie couvre une présentation générale de l'office national de l'électricité et de l'eau potable de Fès et sa certification NM ISO 22000, le laboratoire régional de Fès avec les différentes définitions sur l'eau.



I- PRESENTATION DE L'ONEE

L'OFFICE NATIONAL de L' ELECTRICITE et de L'EAU POTABLE, BRANCHE EAU était crée en 1972 en substitution à la Régie des Exploitations Industrielle (R.E.I) par le Dahir n° 172103 du 3 avril 1972, l'office national l'électricité et de l'eau potable désigné sous le sigle « **O.N.E.E** » est un établissement semi-public à caractère doté de l'autonomie financière est placé sous la tutelle du ministère de l'eau potable et d'environnement et sous le contrôle du ministère de finance.

L'ONEE prend en charge l'amélioration de la qualité de l'eau : 43 laboratoires décentralisés pilotés par un Laboratoire Central assurent d'une manière régulière et continue les contrôles physico-chimiques, bactériologiques et biologiques de l'eau produite et distribuée.

➤ L'OFFICE NATIONAL d'ELECTRICITE et de L'EAU POTABLE, BRANCHE EAU Fès:

La direction régionale du centre nord Fès a été créée en juillet 1979 dans le cadre de la décentralisation. Et elle a pour mission l'alimentation en eau potable des zones dépendantes de son territoire.

Elle couvre trois directions provinciales :

- ✓ Direction Provinciale d'Al-Hoceima.
- ✓ Direction Provinciale de Taounate.
- ✓ Direction Provinciale de Taza.

Elle supervise aussi l'exploitation et la maintenance des installations existantes dans les centres de production et de distribution qui sont sous sa responsabilité.

Les ressources utilisées par l'ONEE de Fès, pour la production de l'eau potable sont :

- ✓ Ressources souterraines : principalement des forages situés dans la plaine du Saïs.
- ✓ Ressources superficielles : les eaux d'oued Sebou.

1- La certification NM ISO 22000-V



L'unité de production d'eau potable de Sebou-Fès de l'Office National de l'Electricité et de l'Eau Potable, alimentant en eau potable la ville de Fès, a obtenu le 07 janvier 2014, la certification des activités de traitement et de production d'eau potable, selon le référentiel NM ISO 22000-V 2006 pour une durée de 3 ans. La NM ISO 22000, d'application volontaire, réunit toutes les pratiques reconnues en matière de management de la sécurité des denrées alimentaires. Cette certification, délivrée par l'Institut Marocain de Normalisation IMANOR, vient confirmer les efforts déployés par l'ONEE depuis toujours pour délivrer une eau de qualité répondant à la norme marocaine relative à la qualité des eaux d'alimentation humaine. Ce déploiement de la NM ISO 22000 s'inscrit dans le cadre de la stratégie globale de l'Office visant l'adoption de la démarche qualité dans l'ensemble de ses activités et ses prestations, dans la perspective de l'amélioration continue, tout en protégeant la santé du consommateur.

En recevant cette distinction, l'unité de production d'eau potable de Sebou - Fès de l'Office National de l'Electricité et de l'Eau Potable devient ainsi la première unité de l'Office à être certifiée pour les activités de traitement et de production d'eau potable.

2- Complexe de production d'Oued Sebou :

Ce complexe comprend deux stations :

- ✓ **La station de prétraitement** : située à Sebou, son rôle est d'extraire l'eau brute et de diminuer le taux de matière en suspension jusqu'à une valeur inférieure à 2g/l et de la refouler jusqu'à la station de traitement.
- ✓ **La station de traitement Ain Noukbi** : la station assure :
 - Le traitement des eaux reçues de la station de prétraitement selon une série d'étapes
 - Le contrôle de la qualité des eaux traitées (dans le laboratoire régional).
 - Refoulement des eaux vers le réservoir BAB HAMERA.

3- Laboratoire Régional de Fès :

Le Laboratoire Régional de Fès procède dans le cadre du contrôle des eaux potables aux 3 types d'analyses définis par la norme marocaine, selon la nature du point d'eau à contrôler :



- ✓ Analyse de type I : Comprend les paramètres bactériologiques et un nombre réduit de paramètres physico-chimiques.
- ✓ Analyse de type II : En plus de l'analyse de type I, d'autres paramètres physico-chimiques et bactériologiques pouvant être liés à la contamination fécale des ressources en eau.
- ✓ Analyse de type III : Comprend, en plus de l'analyse de type II, les paramètres organoleptiques, les éléments toxiques indésirables et les éléments majeurs autres que ceux déterminés pour l'analyse de type II.

En plus de ces analyses normalisées le laboratoire assure la surveillance du réseau d'approvisionnement en eau potable tout entier, de la prise d'eau brute jusqu'aux points de livraison aux consommateurs en passant par les ouvrages et les produits de traitement. Cette surveillance destinée à protéger la santé du consommateur est basée sur des normes et règlements nationaux en vigueur régissant la qualité de l'eau potable avec recours, si besoin, aux directives internationales.

Parallèlement à cette activité de contrôle et de surveillance de la qualité des eaux, le laboratoire régional de Fès développe d'autres activités aussi importantes que nécessaires notamment :

- ✓ La mise en place d'un système de contrôle de la qualité analytique.
- ✓ Le contrôle des réactifs de traitement
- ✓ Le contrôle des matériaux en contact avec l'eau.

4- Approche théorique de L'EAU et sa composition chimique.

L'eau est un composé chimique essentiel pour tous les organismes vivants. Elle se trouve en général dans son état liquide, et possède sous forme dissoute ou en suspension, des substances minérales et organiques. Pour cette raison, l'eau n'est pas considérée comme un composé chimique pur. C'est ainsi que les chimistes utilisent de l'eau distillée pour leurs solutions.

- **Matières minérales**



L'eau contient beaucoup d'ions dissous dont les principaux sont le calcium (Ca^{2+}), le sodium (Na^+), le potassium (K^+), les sulfates (SO_4^{2-}), les chlorures (Cl^-) et les nitrates (NO_3^-)... Ils proviennent essentiellement du lessivage des sols par les eaux de pluie. Aussi, leur teneur dépend directement de la nature des roches. Elle peut varier du milligramme au gramme par litre pour les eaux les plus salées.

D'autres éléments ne sont présents qu'à l'état de traces (de 0,1 à 100 microgrammes par litre), comme le cuivre, le fer, le zinc, ... Ils proviennent des roches mais aussi parfois des activités industrielles et domestiques.

- **Matières organiques**

Les matières organiques peuvent être présentes sous forme dissoute (pigments et composés d'origine artificielle comme les hydrocarbures, ou les pesticides, ...), ou en suspension (déchets végétaux, ...). Elles proviennent essentiellement de la dégradation de la matière organique présente dans le milieu ou dans les sols lessivés par les pluies (décomposition des plantes et des animaux), mais aussi de composés issus de l'activité humaine. Leur concentration peut atteindre quelques dizaines de milligrammes par litre dans les eaux de surface.

5- Différentes types d'eau.

En fonction de leur origine sur le globe, les eaux peuvent être classées en trois grands groupes : les eaux météoriques, les eaux de surface et les eaux souterraines :

- **Eaux météoriques**

Il s'agit de l'eau liquide présente dans l'atmosphère et qui forme les nuages (eau de pluie). Les eaux météoriques sont chargées d'oxygène, et des gaz dissous présents dans l'atmosphère dont la concentration en sels minéraux est (10-100 ppm) et celle en substances organiques est faible.

- **Eaux de surface**



L'eau de surface est l'eau qui se trouve à la surface ou proche de la surface du sol. Sa température varie en fonction du climat et de ses saisons. Ses matières en suspension sont variables selon la nature et relief des terres à son voisinage. Sa composition en sels minéraux est variable en fonction du terrain; elle retient peu de nitrates. Une eau de surface est ordinairement riche en oxygène et pauvre en dioxyde de carbone.

- **Eaux souterraines**

Les eaux souterraines sont toutes les eaux se trouvant sous la surface du sol, dans la zone de saturation et en contact direct avec le sol ou le sous-sol.

Ces eaux sont caractérisées par leur conductivité élevée, l'absence de matière en suspension et la présence d'espèces chimiques sous forme réduite. En général elles répondent aux normes de potabilité car elles sont moins sensibles aux pollutions accidentelles.

6- Présentation de la filière de traitement à la station

La potabilisation d'eau de surface nécessite de faire appel à un ensemble de procédés de traitement, ces derniers diffèrent selon la qualité de l'eau à traiter :

- ✓ Eau chargée en matières en suspension : $M.E.S > 2g/l$: l'eau nécessite en premier un prétraitement ensuite un traitement.
- ✓ Eau faiblement chargée en matières en suspension : $M.E.S < 2g/l$: l'eau sera directement pompée à la station de traitement.

A- Prétraitement

Ce procédé a pour but de diminuer la charge d'eau en matière en suspension à une valeur inférieure à $2g/l$, selon un certain nombre d'opération :

- **Dégrillage :**

Première étape dans le prétraitement, elle consiste à faire passer l'eau à travers des grilles qui retiennent les matières flottantes et les gros déchets. (Branches d'arbres, bouteilles plastiques, feuilles mortes...).



Figure 1 : Grilles

- **Relevage :**

Cette opération permet le pompage de l'eau vers les dessableurs par l'intermédiaire de trois vis d'Archimède



Figure 2 : Vis d'Archimède

- **Dessablage :**

C'est une opération purement physique, elle consiste à éliminer les particules denses contenues dans les eaux brutes (les sables).



Figure 3 : Dessableur

- **Débourbage :**

C'est une opération de pré-décantation qui a pour but d'éliminer les matières en suspension. Cette technique est utilisée quand la teneur en M.E.S. $>2g/l$.



Figure 4 : Débourbeur



B- Traitement :

Après avoir diminué la charge de l'eau en matière en suspension ($MES < 2g/l$), on passe à la phase de traitement qui permet d'obtenir une eau potable, destinée à la consommation humaine. Cette phase comporte cinq étapes

- **Pré- chloration :**

Première étape de traitement, elle consiste à injecter une dose optimale de chlore. Cette dernière permet de:

- ✓ Limiter l'activité microbienne.
- ✓ Oxyder la matière minérale.
- ✓ Oxyder la matière organique.

- **Coagulation –Floculation :**

C'est une étape clé dans le processus de potabilisation, consiste d'abord à une décharge des particules colloïdales pour éviter les répulsions entre elles : Coagulation, ensuite les agglomérer pour augmenter leur masse : Floculation.

- **Décantation :**

La décantation est une technique de séparation des matières en suspension et les colloïdes rassemblés en floc, après l'étape de coagulation floculat. Lors de la décantation, les particules dont la densité est supérieure à celle de l'eau, vont s'accumuler au fond du décanteur sous l'effet de la pesanteur. Ces dernières seront éliminées du fond du décanteur périodiquement, l'eau clarifiée se situant à la surface du décanteur est ensuite dirigée vers un filtre.



Figure 5 : Décanteur

- **Filtration :**

La filtration consiste à faire passer l'eau à travers un matériau poreux afin d'éliminer les matières en suspension restantes.

Le type de filtration le plus répandu est la filtration sur sable. L'eau à filtrer passe donc à travers le lit de sable et se débarrasse de floccs non éliminés par la décantation.



Filtres à sable

Figure 6 :

- **Désinfection :**

La désinfection est l'étape terminale de traitement. Elle vise à éliminer les micro-organismes pathogènes, bactéries, virus et parasites.



C'est le moyen de fournir une eau bactériologiquement potable, elle est assurée par des oxydants chimiques tels que le chlore, l'ozone, le dioxyde de chlore, le rayonnement UV, ...etc. L'agent de désinfection utilisé à la station de traitement est le chlore.

PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE

Dans cette partie, nous présentons des généralités sur les sulfates, le principe de la néphélométrie et les critiques de la validation ainsi que son étude statistique.



I - Généralité sur les sulfates

1- Définition

Les sulfates (SO_4^{2-}) peuvent être trouvés dans presque toutes les eaux naturelles. L'origine de la plupart des composés sulfates est l'oxydation des minerais de sulfites, la présence de schistes, ou de déchets industriels.

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

Le niveau maximum de sulfate suggéré par l'OMS dans les lignes directrices de la qualité demandée pour l'eau destinée à la consommation, d'après les accords de Genève en 1993 est de 500 mg/l. Les normes de l'UE qui sont plus récentes, 1998, complètes et strictes que les normes de l'OMS suggèrent un maximum de 250 mg/l en sulfates dans l'eau destinée à la consommation humaine. Alors que la N.M.03.7.001 relative à la qualité des eaux d'alimentation humaine a fixé la valeur maximale admissible à 400 mg/l.

2- Origine des sulfates

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

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





3- Impact des sulfates sur la santé

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

4- Autres problèmes causés par les sulfates

Les sulfates donnent un goût amer, un goût médical à l'eau si ils dépassent la concentration de 250 mg/l. Cela rend désagréable la consommation de l'eau. Des concentrations importantes en sulfates peuvent être corrosives pour les tuyauteries en particulier les tuyauteries en cuivre. Dans les endroits où l'on retrouve des concentrations importantes en sulfates, il est commun d'utiliser des matériaux résistants à la corrosion, comme des tuyaux en plastique.

II - La néphélométrie

Le principe de la néphélométrie consiste à mesurer la lumière dispersée par les particules en suspension présentes dans une cellule en verre perpendiculaire au faisceau de lumière incident.

L'intensité de la lumière diffractée, à condition que les particules en suspension ne soient pas absorbantes, est donnée par la formule de Rayleigh :

$$I_d = I_o \cdot K \cdot N \cdot (V^2 / \lambda^4) \sin^2 2\phi$$

I_o : intensité de la lumière incidente

I_d : intensité de la lumière diffractée selon l'angle ϕ avec la lumière incidente.

N : nombre de particules diffractantes dans le volume éclairé

V : volume de ces particules

λ : longueur d'onde de la lumière

Les paramètres qui sont analysés par cette technique sont la turbidité et la teneur en sulfates



III – La validation d’une méthode d’analyse

1- Définition de la validation

Selon la norme ISO 17025 : la validation est la confirmation par examen et fourniture de preuves réelles que les exigences particulières d’un usage projeté donné sont remplies.

2- Critères de validation :

- **Linéarité**

La linéarité d’une méthode d’analyse est sa capacité à l’intérieur d’un certain intervalle (domaine d’utilisation), de donner des résultats qui sont directement proportionnels à la concentration (quantité) de la substance analysée dans un échantillon.

- **Justesse**

La justesse exprime l’étroitesse de l’accord entre la valeur moyenne obtenue à partir d’une série de résultats d’essais et une valeur qui est acceptée soit comme une valeur conventionnellement vraie, soit comme une valeur de référence acceptée .Elle fournit une indication sur l’erreur systématique.

- **Fidélité**

Etroitesse d’accord entre une série de mesures obtenues dans des conditions prescrites à partir de prises d’essais multiples provenant d’un même échantillon homogène.

La fidélité peut être évaluée à trois niveaux :

- **La répétabilité :**

Conditions où les résultats d’essais indépendants sont obtenus par la même méthode sur des échantillons d’essais identiques dans le même laboratoire, par le même opérateur, utilisant le même équipement et pendant un court intervalle de temps.

- **La fidélité intermédiaire (intra laboratoire):**



Conditions où les résultats d'essais indépendants sont obtenus par la même méthode sur des échantillons d'essais identiques dans le même laboratoire, avec différents opérateurs en utilisant si possible des équipements différents et pendant un intervalle de temps donné.

- **La reproductibilité (inter laboratoires):**

Conditions où les résultats d'essais indépendants sont obtenus par la même méthode sur des échantillons d'essais identiques dans différents laboratoires, avec différents opérateurs et utilisant des équipements différents.

- **Limite de détection**

La limite de détection est la plus petite quantité d'une substance à examiner dans un échantillon pouvant être détectée, mais non quantifiée comme une valeur exacte. La limite de détection est généralement un paramètre des essais limites.

- **Limite de quantification**

La limite de quantification d'une procédure analytique donnée est la plus petite quantité d'une substance à examiner dans un échantillon pouvant être dosée dans les conditions expérimentales décrites avec une fiabilité et une exactitude définies.

IV- Etude Statistique de la validation

1- Test de comparaison des pentes :

La comparaison des pentes a_1 et a_2 s'effectue avec un test de Student. Ce test se fait afin de vérifier si un effet de matrice existe.



Fonction discriminante	Valeur critique
$t = \frac{ a_1 - a_2 }{\sqrt{(S_{a_1}^2 + S_{a_2}^2)}}$	$t(1-\alpha/2, n_1 + n_2 - 4)$ lue dans la table de Student

On pose : $H_0 : t_{cal} > t_{tab}$
 $H_1 : t_{cal} < t_{tab}$

Décision :

- si $t_{cal} < t_{tab}$; H_0 est rejetée , donc les pentes ne sont pas significativement différentes au risque α , c'est-à-dire qu'il n'y a pas d'effet de matrice.
- si $t_{cal} > t_{tab}$; H_0 est acceptée , donc les pentes sont significativement différentes au risque α , c'est-à-dire qu'il existe l'effet de matrice.

2- Test de comparaison des ordonnées à l'origine :

La comparaison de b_1 et b_2 s'effectue aussi avec un test de Student, ce test est effectué pour vérifier l'absence de l'effet systématique.

Fonction discriminante	Valeur critique
$t = \frac{ b_1 - b_2 }{\sqrt{(S_{b_1}^2 + S_{b_2}^2)}}$	$t(1-\alpha/2, n-2)$ lue dans la table de Student

On pose : $H_0 : t_{cal} > t_{tab}$
 $H_1 : t_{cal} < t_{tab}$

Décision :

- Si $t_{cal} < t_{tab}$; H_0 est rejetée, donc les ordonnées à l'origine ne sont pas significativement différentes au risque α , c'est-à-dire qu'il n'y a pas d'effet systématique.



- Si $t_{cal} > t_{tab}$; H_0 est acceptée, donc les ordonnées à l'origine sont significativement différentes au risque α , c'est-à-dire qu'il y a un effet systématique.

3- Test de comparaison de l'ordonnée à l'origine avec zéro :

Cette comparaison se fait également par un test de Student selon la relation suivante:

Fonction discriminante	Valeur critique
$t_1 = \frac{ b_1 }{\sqrt{S_{b1}^2}} \quad \text{et} \quad t_2 = \frac{ b_2 }{\sqrt{S_{b2}^2}}$	$t(1-\alpha/2, n-2)$ lue dans la table de Student

On pose : $H_0 : t_{cal} > t_{tab}$

$H_1 : t_{cal} < t_{tab}$

Décision :

- Si $t_{cal} < t_{tab}$; H_0 est rejetée, donc on peut affirmer que l'ordonnée à l'origine n'est pas significativement différente de zéro au risque α . Donc on peut calibrer avec un seul point à 100%.
- Si $t_{cal} > t_{tab}$; H_0 est acceptée donc on peut affirmer que l'ordonnée à l'origine est significativement différente de zéro au risque α . Donc il faut faire un **étalonnage avec toute la gamme de concentrations**

4- Test d'homogénéité des variances (COCHRAN)

Ce test est utilisé pour vérifier et confirmer l'homogénéité des variances des niveaux, il va nous permettre de détecter les variances aberrantes, c'est-à-dire qui sont très élevées et qui vont fausser les résultats, il y a deux hypothèses en concurrence :

On pose

- H_0 : les variances sont de même ordre de grandeur.
- H_1 : le maximum des variances est significativement plus grand que les autres.

Interprétation statistique:



Si : La valeur C_0 calculée est inférieure à $C_{\text{tabulé}}$, valeur lue sur la table de COCHRAN avec un risque de 5% ; on retient l'hypothèse nulle H_0 , donc l'ensemble des variances des différents niveaux est considéré comme homogène.

5- Test de l'existence d'une pente significative

Ce test, fait par ANOVA, consiste à vérifier l'existence d'une pente significative (régression acceptable) c'est-à-dire de s'assurer que la pente provient bien de la régression et non des erreurs résiduelles.

La table d'ANOVA permet de résumer les calculs nécessaires :

Source de variation	SCE	DDL	Variances
Résiduelle	SCE_r	N-2	$S_r^2 = SCE_r / N - 2$
Régression (linéaire)	SCE_l	1	$S_l^2 = SCE_l / 1$
Total	SCE_t	N-1	

Tableau1 : test de l'existence d'une pente significative par ANOVA

Avec :

S_l^2 = variation due à la régression (linéaire).

S_r^2 = variation résiduelle.

On pose : H_0 : F cal > F tab

H_1 : F cal < F tab

Décision :

- Si : F cal < F tab ; donc H_0 est rejetée donc c'est-à-dire le test n'est pas significatif et on ne peut pas valider le modèle linéaire. Dans ce cas, il faut chercher un autre modèle.



- Si : $F_{cal} > F_{tab}$; H_0 est acceptée donc le test est significatif on conclut à l'existence d'une pente, donc à une dépendance linéaire au seuil de probabilité considéré.

6-Test de validité de la droite de régression « Test de FISCHER » :

Ce test, fait par ANOVA, consiste à vérifier la validité de la droite de régression (c'est bien une droite dans tout le domaine choisi) c'est-à-dire de s'assurer que la variance caractérisant l'erreur due à une erreur de modèle (S_{nl}^2) est bien inférieure à l'erreur expérimentale (S_e^2).

Source de variation	SCE	DDL	Variances
Expérimentale	SCE_e	$N-p$	$S_e^2 = SCE_e / N-p$
Erreur modèle (non linéaire)	SCE_{nl}	$p-2$	$S_{nl}^2 = SCE_{nl} / p-2$
Résiduelle	SCE_r	$N-2$	$S_r^2 = SCE_r / N-2$

Tableau 2 : test de validité de la droite de régression « Test de FISCHER » :

Avec :

S_{nl}^2 : Variance due à l'erreur du modèle (non linéaire).

S_e^2 : Variance expérimentale.

$$F_{nl} = S_{nl}^2 / S_e^2$$

On pose : $H_0 : F_{nl} > F_{tab}$

$H_1 : F_{nl} < F_{tab}$

Décision :

- Si : $F_{nl} < F_{tab}$; H_0 est rejetée donc le test n'est pas significatif l'erreur du modèle est négligeable ; le domaine de linéarité est considéré comme valide au seuil de probabilité considéré.
- Si : $F_{cal} > F_{tab}$; H_0 est acceptée donc le domaine choisi n'est pas linéaire.



7-Recherche d'une moyenne des recouvrements suspecte ou aberrante :

Ce test fait par test de Grubs et permet d'identifier une ou des séries (cellules,...) suspectes ou aberrantes dont la moyenne est exceptionnellement faible ou forte vis-à-vis des moyennes des autres séries.

$$\frac{|\bar{y}_i - \bar{y}|}{S_{\bar{y}_i}} < G(\alpha; p)$$

Avec :

\bar{y}_i : Moyenne de la série suspectée (moyenne max et /ou min).

\bar{y} : Moyenne calculée total des N valeurs (moyenne des moyennes).

$S_{\bar{y}_i}$: L'écart-type déterminé sur les p moyenne y_i .

On pose : $H_0 : G \text{ cal} > G \text{ tab}$

$H_1 : G \text{ cal} < G \text{ tab}$

Décision :

- Si : $G \text{ cal} < \text{ou} = G \text{ tab}$; H_0 est rejetée donc la moyenne testée est considérée comme correcte au seuil de probabilité de 5%.
- Si : $G \text{ cal} > G \text{ tab}$; H_0 est acceptée donc la moyenne est dite suspecte ou aberrante selon le seuil considéré (5%) et les valeurs de la série incriminée doivent être alors testées.

8-Calcul du recouvrement et le calcul de Biais relatif :

Le calcul de recouvrement et le calcul de Biais sont déterminés par les relations suivantes :

- ✓ Biais relatif : (%) = $\frac{[(\text{Concentration retrouvée} - \text{Concentration introduite}) * 100]}{\text{Concentration introduite}}$
- ✓ Recouvrement : $R(\%) = (\text{Concentration retrouvée} / \text{Concentration introduite}) * 100$

9-Calcul de la limite de détection et la limite de quantification :

• **Méthode 1 :**

Lecture directe de n mesures (réponse ou grandeur de l'analyse) de blancs d'analyse indépendants sur des échantillons contenant l'ensemble des constituants, à l'exception de la substance à rechercher.



$$LD = m_{\text{blanc}} + 3 S_{\text{blanc}},$$

$$LQ = m_{\text{blanc}} + 10 S_{\text{blanc}},$$

avec

m_{blanc} et S_{blanc} sont : la moyenne et l'écart-type sur les n mesures de blancs.

- **Méthode 2 :**

Utilisation de la droite d'étalonnage : $Y = a + b X$; la limite de détection est la plus petite concentration que l'on peut distinguer du blanc.

D'où :

$$LD = (3 \cdot Sb) / b$$

$$LQ = (10 \cdot Sb) / b$$

Remarque : Le calcul des critères de validation sera détaillé dans la partie expérimentale.

PARTIE EXPERIMENTALE



Cette partie concernera le principe, les réactifs et le mode opératoire de la méthode de dosage des sulfates dans l'eau traitée, ainsi que le traitement de sujet de la validation statistique.

I- Dosage des sulfates

1- Principe :

L'ion sulfate est précipité dans le réactif à l'acide chlorhydrique contenant du chlorure de Baryum d'une manière telle qu'il se forme des cristaux de sulfate de Baryum de taille uniforme. L'absorbance de la suspension de sulfate de Baryum est mesurée au néphélométrie.

2- Réactif :

- Réactif à l'acide chlorhydrique : mélanger 50 ml de glycérol avec une solution contenant 30 ml d'HCl concentré, 300 ml d'eau distillée, 100 ml d'alcool éthylique à 95 % et 75 g de chlorure de sodium.
- Chlorure de Baryum : Fins cristaux
- Solution étalon de sulfate : dissoudre 1.4793 g de sulfate de sodium anhydre dans de l'eau distillée et compléter à 1l.

3- Mode opératoire :

On prépare une solution fille de concentration 1000mg/l en sulfates, on prend 50 ml de la solution mère et on complète à 500 ml avec l'eau distillée. Le tableau 3 présente la méthode de préparation des étalons.

Étalon ayant des concentrations	Méthode de préparation
---------------------------------	------------------------



(mg/l)	
5	-Mettre 5 ml de la solution fille des sulfates et compléter avec de l'eau distillée jusqu'à 100ml
10	Mettre 10 ml de la solution fille des sulfates et compléter avec de l'eau distillée jusqu'à 100ml
20	Mettre 20 ml de la solution fille des sulfates et compléter avec de l'eau distillée jusqu'à 100ml
30	Mettre 30 ml de la solution fille des sulfates et compléter avec de l'eau distillée jusqu'à 100ml
40	Mettre 40 ml de la solution fille des sulfates et compléter avec de l'eau distillée jusqu'à 100ml

Tableau 3: la gamme d'étalonnage (sans matrice)

Puis on rajoute à ces solutions exactement 5 ml de réactif à l'acide chlorhydrique, tout en maintenant l'agitation, ajouter une spatule pleine (environ 0.5 g de cristaux de chlorure de baryum).

Mettre simultanément le chronomètre en marche .Agiter pendant exactement 1 minute à vitesse constante.

Remplir immédiatement la cellule du spectrophotomètre et mesurer la turbidité 30 secondes après, à la longueur d'onde 546 nm.

La turbidité obtenue donne la concentration dans la solution grâce à une courbe d'étalonnage faite à partir de la solution standard de sulfates.

II-

Droite d'étalonnage

Les mesures des concentrations de la gamme d'étalonnage par la néphélométrie, donnent les concentrations de sulfates exprimées en mg/l, comme il est montré dans la droite d'étalonnage ci-dessous :

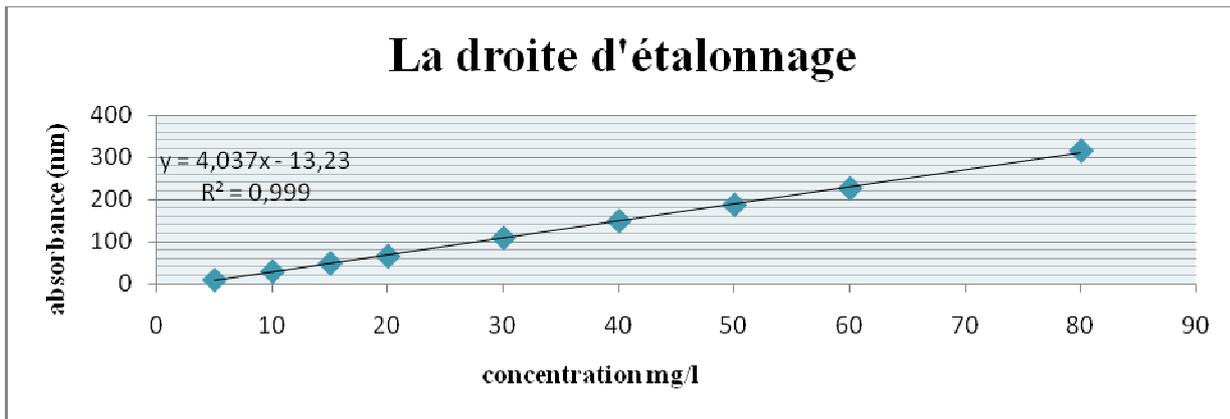


Fig.7 : Droite d'étalonnage

➤ **Déduction:**

D'après la figure ci-dessus, on observe que les mesures des concentrations de la gamme d'étalonnage obtenues par néphélométrie, donnent une droite linéaire.

III-

Validation par la Méthode

classique

Dans notre étude statistique, on a adapté la validation classique puisque le laboratoire régional de Fès instaure pour la première fois la validation de ces méthodes dans le cadre du projet ISO CEI 17025.

Pour la validation on a pris un intervalle compris entre 5 et 40mg/l en sulfates.

1- Etude de la linéarité :

La régression linéaire, basée sur la méthode des moindres carrés, permet de montrer qu'il existe une relation linéaire entre les X_{ij} et les Y_{ij} .

A- Calcul des paramètres statistiques pour les deux droites D1 et D2

Les paramètres statistiques pour les deux droites D1 et D2 sont calculés à l'aide de la fonction UTILITAIRE D'ANALYSE du logiciel Excel :

Solutions Synthétiques

Ajouts dosés



Pente des droites a	4,037	4,039
Variance de la pente des droites S^2_a	0,00002	0,012
ordonnées à l'origine des droites b	-13,23	-13,13
Variance des ordonnées à l'origine S^2_b	0,00056	0,31
Coefficient de corrélation r	1	0,99
Variance résiduelle S^2_r	0,000001	0,44

Tableau 4 : Paramètres des deux droites D1 et D2

B- Test d'homogénéité des variances (COCHRAN) Sans matrice

Dans le tableau 5 ci-dessous, on calcule l'écart-type pour chaque niveau (sans matrice)

- Solutions Synthétiques :**

niveau	Concentration (mg/l)	Absorbance(nm)	Si ²
1	5	8,60	0,052
	5	8,92	
	5	8,48	
2	10	27,40	2,678
	10	30,32	
	10	27,58	
3	20	68,80	5,076
	20	69,92	
	20	65,58	
4	30	108,80	0,732
	30	108,72	
	30	107,28	
5	40	145,80	3,732
	40	142,72	



	40	146,28	
--	----	--------	--

Tableau 5 : Calcul des variances (sans matrice)

Le tableau 6 regroupe les résultats du test de Cochran :

Test de Cochran			
S ² max	∑ Si ²	C1 calculé	C(5%,3,5)
5,08	12,27	0,414	0,684

Tableau 6 : Test d'homogénéité des variances de Cochran

On pose

- H_0 : les variances sont de même ordre de grandeur.
- H_1 : le maximum des variances est significativement plus grand que les autres.

Interprétation statistique:

La valeur C_0 calculée est inférieure à $C_{\text{tabulé}}$, valeur lue sur la table de COCHRAN avec un risque de 5% ; on retient l'hypothèse nulle H_0 , donc l'ensemble des variances des différents niveaux est considéré comme homogène.

Ajouts dosés :

Dans le tableau 7 ci-dessous, on calcule l'écart-type pour chaque niveau (avec matrice).

niveau	X _{ij} (mg/l)	Y _{ij} (nm)	Si ²
1	0	11,7	0,35
	0	11,72	
	0	10,68	
2	5	31,8	2,13
	5	31,82	
	5	29,28	
3	10	49,8	0,36
	10	50,92	
	10	49,98	



4	20	89,6	1,95
	20	92,02	
	20	92,02	
5	30	128,8	3,04
	30	130,72	
	30	132,28	
6	40	158,8	1,01
	40	160,72	
	40	160,28	

Tableau 7: Calcul des variances (avec matrice)

Le tableau 7 suivant illustre les résultats du test de Cochran :

	Test de cochran		
S ² max	$\sum Si^2$	C1 calculé	C(5%,3,6)
3,04	8,85	0,34	0,616

Tableau 8 : Test d'homogénéité des variances de cochran

On pose

- H_0 : les variances sont de même ordre de grandeur.
- H_1 : le maximum des variances est significativement plus grand que les autres.

Interprétation statistique:

La valeur C_0 calculée est inférieure à $C_{\text{tabulé}}$, valeur lue sur la table de COCHRAN avec un risque de 5% ; on retient l'hypothèse nulle H_0 , donc l'ensemble des variances des différents niveaux est considéré comme homogène.

C- Tests de comparaison des deux droites :

Comparaison des pentes a_1 et a_2 :



La comparaison des pentes a_1 et a_2 s'effectue avec un test de Student. Ce test se fait à fin de vérifier si un effet de matrice existe.

Fonction discriminante	Valeur critique t à (95%,29)
0,02	2,045

On pose : $H_0 : t_{cal} > t_{tab}$

$H_1 : t_{cal} < t_{tab}$

Décision :

$t_{cal} < t_{tab}$; H_0 est rejetée, donc les pentes ne sont pas significativement différentes au risque α , c'est-à-dire qu'il n'y a pas d'effet de matrice.

Comparaison des ordonnées à l'origine :

La comparaison de b_1 et b_2 s'effectue aussi avec un test de Student. Ce test est effectué pour vérifier l'absence de l'effet systématique.

On

Fonction discriminante	Valeur critique t à(95%,29)
0.18	2,045

pose : $H_0 : t_{cal} > t_{tab}$

$H_1 : t_{cal} < t_{tab}$

Décision :

$t_{cal} < t_{tab}$; H_0 est rejetée, donc les ordonnées à l'origine ne sont pas significativement différentes au risque α , c'est-à-dire qu'il n'y a pas d'effet systématique.

comparaison de l'ordonnée à l'origine avec 0 :



Cette comparaison se fait également par un test de Student selon la relation suivante :

Solution synthétique	t cal	T t(95%,13)
	558,08	2,16
Ajouts dosés	t cal	T t(95%,16)
	23,58	2,11

On pose : $H_0 : t_{cal} > t_{tab}$

$H_1 : t_{cal} < t_{tab}$

Décision :

$t_{cal} > t_{tab}$; H_0 est acceptée donc on peut affirmer que l'ordonnée à l'origine est significativement différente de zéro au risque α . Donc il faut faire un **étalonnage avec toute la gamme de concentrations.**

D- Test de l'existence d'une pente significative par test F de Fisher (ANOVA)

Ce test, fait par ANOVA, consiste à vérifier l'existence d'une pente significative (régression acceptable) c'est-à-dire de s'assurer que la pente provient bien de la régression et non des erreurs résiduelles

- **Solution synthétique :**

	<i>DDL</i>	<i>SCE</i>	<i>CM</i>	<i>F</i>	F (5%; 1;13)
Régression	1	37699,76	37699,76	3,0464E+10	4,67
Résiduelle	13	0,000016	0,000001		
Total	14	37699,76			

Tableau 9 : Test de l'existence d'une pente significative par test F de Fisher

On pose : $H_0 : F_{cal} > F_{tab}$



$$H_1 : F_{\text{cal}} < F_{\text{tab}}$$

Décision :

$F_{\text{cal}} > F_{\text{tab}}$ H_0 est acceptée donc le test est significatif on conclue à l'existence d'une pente, donc à une dépendance linéaire au seuil de probabilité considéré.

• **Ajouts dosés :**

	<i>DDL</i>	<i>SCE</i>	<i>CM</i>	<i>F</i>	F (5%; 1;16)
Régression	1	51223,35	51223,35	115986,01	4,49
Résidus	16	7,07	0,44		
Total	17	51230,41			

Tableau 10 : Test de l'existence d'une pente significative par test F de Fisher

On pose: $H_0: F_{\text{cal}} > F_{\text{tab}}$

$H_1 : F_{\text{cal}} < F_{\text{tab}}$

Décision :

$F_{\text{cal}} > F_{\text{tab}}$; H_0 est acceptée donc le test est significatif. On conclue à l'existence d'une pente, donc à une dépendance linéaire au seuil de probabilité considéré.

E- Test de la validité de la droite de régression par le test de Fisher :

Ce test, fait par ANOVA, consiste à vérifier la validité de la droite de régression (c'est bien une droite dans tout le domaine choisi) c'est-à-dire de s'assurer que la variance caractérisant l'erreur due à une erreur de modèle (S_{nl}^2) est bien inférieure à l'erreur expérimentale (S_e^2).

• **Solution synthétique :**

source de variation	SCE	DDL	variances	Fnl	F(5%,3,10)
résiduelle	0,000016	13	0,0000012	3,33	3,708
expérimentale	24,54	10	2,45		
erreur modèle (non linéaire)	24,54	3	8,18		



Tableau 11 : Test de la validité de la droite de régression par le test de Fisher

On pose: $H_0 : F_{nl} > F_{tab}$

$H_1 : F_{nl} < F_{tab}$

Décision :

$F_{nl} < F_{tab}$ donc H_0 est rejetée donc le test n'est pas significatif. L'erreur du modèle est négligeable ; le domaine de linéarité est considéré comme valide au seuil de probabilité considéré.

• **Ajouts dosés :**

source de variation	SCE	DDL	variances	F _{nl}	F(5%,4,12)
résiduelle	7,09	16	0,44	1,80	3,26
expérimentale	17,70	12	1,48		
erreur modèle (non linéaire)	10,62	4	2,65		

Tableau 12 : Test de la validité de la droite de régression par le test de Fisher

On pose: $H_0 : F_{nl} > F_{tab}$

$H_1 : F_{nl} < F_{tab}$

Décision :

$F_{nl} < F_{tab}$ donc H_0 est rejetée donc le test n'est pas significatif, l'erreur du modèle est négligeable ; le domaine de linéarité est considéré comme valide au seuil de probabilité considéré.

Conclusion: Après cette étude statistique complète de la linéarité, on peut dire que notre méthode est linéaire.

2-Justesse :

La justesse exprime l'étroitesse de l'accord entre la valeur moyenne obtenue à partir d'une série de résultats d'essais et une valeur qui est acceptée soit comme une valeur conventionnellement vraie, soit comme une valeur de référence acceptée.

Le tableau 13 présente les résultats de la justesse :



niveau	Concentration Retrouvée (mg/l)	moyenne y_i	s_i^2	Biais(%)	R(%)
1	5,085	5,319	0,573905	1,69	101,69
	6,167			23,33	123,33
	4,707			-5,86	94,14
2	9,638	9,206	1,053782	-3,62	101,69
	8,034			-19,66	123,33
	9,946			-0,54	94,14
3	19,706	19,681	0,839019	-1,47	98,53
	18,753			-6,23	93,77
	20,585			2,92	102,92
4	29,622	29,747	0,939759	-1,26	98,74
	28,847			-3,84	96,16
	30,773			2,58	102,58
5	37,211	37,247	0,353919	-6,97	93,03
	36,671			-8,32	91,68
	37,859			-5,35	94,65

Tableau 13 : Résultat de la justesse de la méthode de dosage

A- Test d'homogénéité des variances :

Le tableau 14 suivant illustre les résultats du test de Cochran :

S ² max	Test de cochran		C(5%,3,5)
	$\sum S_i^2$	C1 calculé	
1,05	3,76	0,280	0,684

Tableau 14 : Test d'homogénéité des variances (COCHRAN)

On pose

- H_0 : les variances sont de même ordre de grandeur.
- H_1 : le maximum des variances est significativement plus grand que les autres.

Interprétation statistique:



La valeur C_0 calculée est inférieure à $C_{\text{tabulé}}$, valeur lue sur la table de COCHRAN avec un risque de 5% ; on retient l'hypothèse nulle H_0 , donc l'ensemble des variances des différents niveaux est considéré comme homogène.

B- Test d'homogénéité des moyennes par Test de Fisher

Une fois l'homogénéité des variances est vérifiée, il est possible de s'assurer que les erreurs intergroupes et intra-groupes ne diffèrent pas.

Ces calculs sont faites à l'aide de l'Utilitaire d'analyse par la fonction ANOVA par un seul facteur

Source des variations	SCE	DDL	Variances	F	$F_{(5\%, 4, 10)}$
Inter-groupes	389,53	4	97,38	0,99	3,48
Intra- groupes	985,51	10	98,55		
Total	1375,04	14			

Tableau 15: Etude de validité des moyennes de recouvrement par test de Fisher

La valeur trouvée est inférieure à la valeur tabulée $F(5\% ; p-1 ; N-p)$, on conclut que les moyennes sont homogènes au risque considéré de 5%. En d'autres termes, les variances des observations entre les groupes sont dues aux erreurs expérimentales. Dans ce cas, on pourra considérer un seul taux de recouvrement pour les 5 niveaux.

C- Estimation du recouvrement moyen et de son intervalle de confiance

Après avoir validé le test d'homogénéité des moyennes des groupes, le recouvrement moyen est calculé avec son intervalle de confiance et on obtient les résultats suivants :

N	Rm	St ecart type	t(5%,14)	IRM	
				min	max
15	100,69	9,91	2,14	95,22	106,17

Tableau 16 : Estimation du recouvrement moyen et de son intervalle de confiance



Conclusion: Le taux de recouvrement varie entre 95,22 et 106,17 % ; la valeur 100 couvre ce domaine donc la méthode est juste.

3- Fidélité :

Pour l'étude de la fidélité, nous avons effectué des analyses sur la solution de concentration de 20 mg/l avec un nombre de répétition de trois et ce test est fait six fois.

🔹 Détermination du pourcentage de recouvrement

Les données sont résumées dans le tableau 17 :

séries	essai	Qté introd.(mg/l)	Air	R%	Yi moyen	s_i^2
1	1	20,0	89,6	98,53	97,98	0,541
	2	20,0	89,3	98,15		
	3	20,0	89,8	98,78		
	4	20,0	88,5	97,14		
	5	20,0	88,4	97,01		
	6	20,0	89,4	98,28		
	1	20,0	92,02	104,72		



2	2	20,0	88,52	100,15	101,74	2,635
	3	20,0	89,22	101,07		
	4	20,0	89,32	101,20		
	5	20,0	90,22	102,37		
	6	20,0	89,12	100,94		
3	1	20,0	89,28	99,46	96,04	4,162
	2	20,0	85,68	94,90		
	3	20,0	84,98	94,02		
	4	20,0	87,28	96,93		
	5	20,0	85,28	94,40		
	6	20,0	86,98	96,55		

Tableau 17 : Données utilisées pour évaluer la fidélité

Homogénéité des variances par le test de Cochran

Le résultat de ce test est résumé dans le tableau 18 suivant :

S ² max	$\sum S_i^2$	C calculé	C(5%,3,6)
4,16	7,34	0,567	0,707

Tableau 18 : Homogénéité des variances de fidélité par le test de Cochran.

On pose

- H_0 : les variances sont de même ordre de grandeur.
- H_1 : le maximum des variances est significativement plus grand que les autres.

Interprétation statistique:

La valeur C_0 calculée est inférieure à $C_{\text{tabulé}}$, valeur lue sur la table de COCHRAN avec un risque de 5% ; on retient l'hypothèse nulle H_0 , donc l'ensemble des variances des différents niveaux est considéré comme homogène.



Recherches des moyennes et des valeurs suspectes :

Une fois l'homogénéité est vérifiée des variances, il est possible de s'assurer que les erreurs inter et intra-groupes ne diffèrent pas ; ce test doit être non significatif au seuil de 5 %.

Le résultat de ce test est illustré dans le tableau 19 suivant :

Test des moyennes		$G1_{\text{calculé}}$	$G_{\text{table}(5\%, 3)}$
	MAX[y_i moy]	101,74	1,09
TEST	MIN[y_i moy]	96,04	0,88
DE	Test des valeurs suspectes	$G2_{\text{calculé}}$	$G_{\text{table}(5\%, 6)}$
GRUBBS	Série incriminée : 1		
	MAX[y_j]	99,46	1,674
	MIN[y_j]	94,02	0,992

Tableau 19: Moyens aberrants des données de fidélité par test de GRUBBS

On pose : $H_0 : G_{\text{cal}} > G_{\text{tab}}$
 $H_1 : G_{\text{cal}} < G_{\text{tab}}$

Décision :

Les valeurs $G1$ trouvées sont inférieures à la valeur lue sur la table de GRUBBS, donc H_0 est rejeté c.à.d. les moyennes testées sont considérées comme correctes au seuil de probabilité de 5%. Les valeurs $G2$ trouvées sont inférieures à la valeur lue sur la table de GRUBBS avec un risque de 5% ; alors les résultats des deux séries incriminées sont homogènes.

Le test de GRUBBS appliqué sur les données de fidélité nous a permis de bien montrer qu'il n'existe aucune moyenne aberrante dans l'ensemble des données.

Après avoir vérifié l'homogénéité des variances de l'ensemble des données de fidélité ainsi que l'absence des moyennes aberrantes, nous pouvons passer aux calculs des coefficients de variation de répétabilité et de fidélité intermédiaire.



Estimation de la répétabilité et la Fidélité intermédiaire

La fidélité de la procédure est jugée satisfaisante compte tenu des valeurs des coefficients de variation de répétabilité CV_r et de ceux de la fidélité intermédiaire CV_{fi} .

Le calcul de cette estimation calculée à l'aide de la fonction Utilitaire d'analyse sur Excel. Le résultat est résumé dans le tableau 20 suivant :

coefficient de variation de répétabilité	$CV_r(\%)$	1,59
coefficient de variation de fidélité intermédiaire	$CV_{fi}(\%)$	3,28

Tableau 20 : Calcul du coefficient de répétabilité et de la fidélité intermédiaire

Nous observons bien que le coefficient de variation de la répétabilité est égal à 1,59%, il est inférieur à 5%, donc la méthode est répétable.

Aussi le coefficient de variation de fidélité intermédiaire est égal à 3,28%, il est inférieur à 5% ce qui est acceptable.

Conclusion : Selon les résultats obtenus, on peut dire que la méthode est fidèle.

4- Calcul de la limite de détection et de quantification:

La détermination de la limite de détection et de quantification selon la méthode de la courbe d'étalonnage, donne les résultats suivants (tableau 21):

LD (mg/l)	LQ (mg/l)
0,0031	0,01

Tableau 21 : LD et LQ obtenus par la courbe d'étalonnage

Avec :

LD : limite de détection

LQ: limite de quantification



➤ **Déduction** : la limite de détection obtenue est très faible 0.0031 (mg/l), il est donc possible de déterminer des quantités très faibles des sulfates par la néphélogométrie.

La limite de quantification est la plus petite valeur à partir de laquelle un résultat d'analyse peut être donné avec une fidélité satisfaisante. Elle est toujours supérieure à la limite de détection.

Conclusion :

En se basant sur les différents tests effectués sur les paramètres de validation, à savoir : la linéarité de la courbe d'étalonnage, la limite de détection et de quantification, la fidélité et la justesse, nous pouvons déduire que la méthode de dosage des sulfates par la néphélogométrie est validée.

Conclusion

L'accréditation des laboratoires est devenue une obligation pour assurer la fiabilité des résultats et dans ce cadre le laboratoire de contrôle de la qualité de l'office national de l'électricité et de l'eau potable vise à valider la technique de dosage des sulfates dans l'eau traitée par néphélogométrie. Cette méthode se base sur la précipitation des ions sulfates par le chlorure de Baryum en milieu acide.

Les résultats obtenus après l'étude des critères de validation par utilisation de la fonction Utilitaire d'analyse d'Excel, se résument comme suit :



La linéarité est vérifiée par les tests suivants :

- Test de comparaison des pentes et des ordonnées à l'origine
- Test de vérification de l'existence d'une pente significative par test de Fisher
- Test de vérification de la validité de la droite de régression par test de Fisher

La justesse est vérifiée par :

- Test d'homogénéité des moyens par ANOVA
- Estimation du recouvrement moyen et de son intervalle de confiance

La fidélité est vérifiée par le calcul des coefficients de variations de répétabilité et la fidélité intermédiaire.

L'ensemble des résultats obtenus, nous permet de confirmer, que la méthode de dosage des sulfates dans l'eau traitée par la néphélométrie est apte pour être appliquée.

Mon stage de fin d'étude m'a permis d'appliquer mes connaissances statistiques que j'ai acquises durant ma formation en Master et d'avoir une idée pratique sur la démarche de la validation.

Annexes



Annexe : 1

TEST DE COCHRAN

VALEURS CRITIQUES : 1% et 5 %

p	n = 2		n = 3		n = 4		n = 5		n = 6	
	1 %	5 %	1 %	5 %	1 %	5 %	1 %	5 %	1 %	5 %
2	-	-	0,995	0,975	0,979	0,939	0,959	0,906	0,937	0,877
3	0,993	0,967	0,942	0,871	0,883	0,798	0,834	0,746	0,793	0,707
4	0,968	0,906	0,864	0,768	0,781	0,684	0,721	0,629	0,676	0,590
5	0,928	0,841	0,788	0,684	0,696	0,598	0,633	0,544	0,588	0,506
6	0,883	0,781	0,722	0,616	0,626	0,532	0,564	0,480	0,520	0,445
7	0,838	0,727	0,664	0,561	0,568	0,480	0,508	0,431	0,466	0,397
8	0,794	0,680	0,615	0,516	0,521	0,438	0,463	0,391	0,423	0,360
9	0,754	0,638	0,573	0,478	0,481	0,403	0,425	0,358	0,387	0,329
10	0,718	0,602	0,536	0,445	0,447	0,373	0,393	0,331	0,357	0,303
11	0,684	0,570	0,504	0,417	0,418	0,348	0,366	0,308	0,332	0,281
12	0,653	0,541	0,475	0,392	0,392	0,326	0,343	0,288	0,310	0,262
13	0,624	0,515	0,450	0,371	0,369	0,307	0,322	0,271	0,291	0,243
14	0,599	0,492	0,427	0,352	0,349	0,291	0,304	0,255	0,274	0,232
15	0,575	0,471	0,407	0,335	0,332	0,276	0,288	0,242	0,259	0,220
16	0,553	0,452	0,388	0,319	0,316	0,262	0,274	0,230	0,246	0,208
17	0,532	0,434	0,372	0,305	0,301	0,250	0,261	0,219	0,234	0,198
18	0,514	0,418	0,356	0,293	0,288	0,240	0,249	0,209	0,223	0,189
19	0,496	0,403	0,343	0,281	0,276	0,230	0,238	0,200	0,214	0,181
20	0,480	0,389	0,330	0,270	0,265	0,220	0,229	0,192	0,205	0,174
21	0,465	0,377	0,318	0,261	0,255	0,212	0,220	0,185	0,197	0,167
22	0,450	0,365	0,307	0,252	0,246	0,204	0,212	0,178	0,189	0,160
23	0,437	0,354	0,297	0,243	0,238	0,197	0,204	0,172	0,182	0,155
24	0,425	0,343	0,287	0,235	0,230	0,191	0,197	0,166	0,176	0,149
25	0,413	0,334	0,278	0,228	0,222	0,185	0,190	0,160	0,170	0,144
26	0,402	0,325	0,270	0,221	0,215	0,179	0,184	0,155	0,164	0,140
27	0,391	0,316	0,262	0,215	0,209	0,173	0,179	0,150	0,159	0,135
28	0,382	0,308	0,255	0,209	0,202	0,168	0,173	0,146	0,154	0,131
29	0,372	0,300	0,248	0,203	0,196	0,164	0,168	0,142	0,150	0,127
30	0,363	0,293	0,241	0,198	0,191	0,159	0,164	0,138	0,145	0,124
31	0,355	0,286	0,235	0,193	0,186	0,155	0,159	0,134	0,141	0,120
32	0,347	0,280	0,229	0,188	0,181	0,151	0,155	0,131	0,138	0,117
33	0,339	0,273	0,224	0,184	0,177	0,147	0,151	0,127	0,134	0,114
34	0,332	0,267	0,218	0,179	0,172	0,144	0,147	0,124	0,131	0,111
35	0,325	0,262	0,213	0,175	0,168	0,140	0,144	0,121	0,127	0,108
36	0,318	0,256	0,208	0,172	0,165	0,137	0,140	0,118	0,124	0,106
37	0,312	0,251	0,204	0,168	0,161	0,134	0,137	0,116	0,121	0,103
38	0,306	0,246	0,200	0,164	0,157	0,131	0,134	0,113	0,119	0,101
39	0,300	0,242	0,196	0,161	0,154	0,129	0,131	0,111	0,116	0,099
40	0,294	0,237	0,192	0,158	0,151	0,126	0,128	0,108	0,114	0,097

p = Nombre de laboratoires à un niveau donné

n = Nombre de résultats d'essai par cellule



Annexe 2 :

LOI DE FISHER - SNEDECOR

V₁ \ V₂	1	2	3	4	5	6	7	8	10	12	20	40	60	100	∞
1	161	200	216	225	230	234	237	239	242	244	248	251	252	253	254
2	18,5	19,0	19,2	19,2	19,3	19,3	19,4	19,4	19,4	19,4	19,4	19,5	19,5	19,5	19,5
3	10,1	9,55	9,28		9,01	8,94	8,89	8,85	8,79	8,74	8,66	8,59	8,57	8,55	8,53
4	7,71	6,94	6,59	9,12	6,26	6,16	6,09	6,04	5,96	5,91	5,80	5,72	5,69	5,66	5,63
5	6,61	5,79	5,41	6,39	5,05	4,95	4,88	4,82	4,74	4,68	4,56	4,46	4,43	4,41	4,37
6	5,99	5,14	4,76	5,19	4,39	4,28	4,21	4,15	4,06	4,00	3,87	3,77	3,74	3,71	3,67
7	5,59	4,74	4,35	4,53	3,97	3,87	3,79	3,73	3,64	3,57	3,44	3,34	3,30	3,27	3,23
8	5,32	4,46	4,07	4,12	3,69	3,58	3,50	3,44	3,35	3,28	3,15	3,04	3,01	2,97	2,93
9	5,12	4,26	3,86	3,84	3,48	3,37	3,29	3,23	3,14	3,07	2,94	2,83	2,79	2,76	2,71
10	4,96	4,10	3,71	3,63	3,33	3,22	3,14	3,07	2,98	2,91	2,77	2,66	2,62	2,59	2,54
				3,48											
11	4,84	3,98	3,59		3,20	3,09	3,01	2,95	2,85	2,79	2,65	2,53	2,49	2,46	2,40
12	4,75	3,89	3,49	3,36	3,11	3,00	2,91	2,85	2,75	2,69	2,54	2,43	2,38	2,35	2,30
13	4,67	3,81	3,41	3,26	3,03	2,92	2,83	2,77	2,67	2,60	2,46	2,34	2,30	2,26	2,21
14	4,60	3,74	3,34	3,18	2,96	2,85	2,76	2,70	2,60	2,53	2,39	2,27	2,22	2,19	2,13
15	4,54	3,68	3,29	3,11	2,90	2,79	2,71	2,64	2,54	2,48	2,33	2,20	2,16	2,12	2,07
16	4,49	3,63	3,24	3,06	2,85	2,74	2,66	2,59	2,49	2,42	2,28	2,15	2,11	2,07	2,01
17	4,45	3,59	3,20	3,01	2,81	2,70	2,61	2,55	2,45	2,38	2,23	2,10	2,06	2,02	1,96
18	4,41	3,55	3,16	2,96	2,77	2,66	2,58	2,51	2,41	2,34	2,19	2,06	2,02	1,98	1,92
19	4,38	3,52	3,13	2,93	2,74	2,63	2,54	2,48	2,38	2,31	2,16	2,03	1,98	1,94	1,88
20	4,35	3,49	3,10	2,90	2,71	2,60	2,51	2,45	2,35	2,28	2,12	1,99	1,95	1,91	1,84
				2,87											
21	4,32	3,47	3,07		2,68	2,57	2,49	2,42	2,32	2,25	2,10	1,96	1,92	1,88	1,81
22	4,30	3,44	3,05	2,84	2,66	2,55	2,46	2,40	2,30	2,23	2,07	1,94	1,89	1,85	1,78
23	4,28	3,42	3,03	2,82	2,64	2,53	2,44	2,37	2,27	2,20	2,05	1,91	1,86	1,82	1,76
24	4,26	3,40	3,01	2,80	2,62	2,51	2,42	2,36	2,25	2,18	2,03	1,89	1,84	1,80	1,73
25	4,24	3,39	2,99	2,78	2,60	2,49	2,40	2,34	2,24	2,16	2,01	1,87	1,82	1,78	1,71
26	4,23	3,37	2,98	2,76	2,59	2,47	2,39	2,32	2,22	2,15	1,99	1,85	1,80	1,76	1,69
27	4,21	3,35	2,96	2,74	2,57	2,46	2,37	2,31	2,20	2,13	1,97	1,84	1,79	1,74	1,67
28	4,20	3,34	2,95	2,73	2,56	2,45	2,36	2,29	2,19	2,12	1,96	1,82	1,77	1,73	1,65
29	4,18	3,33	2,93	2,71	2,55	2,43	2,35	2,28	2,18	2,10	1,94	1,81	1,75	1,71	1,64
30	4,17	3,32	2,92	2,70	2,53	2,42	2,33	2,27	2,16	2,09	1,93	1,79	1,74	1,70	1,62
				2,69											
40	4,08	3,23	2,84		2,45	2,34	2,25	2,18	2,08	2,00	1,84	1,69	1,64	1,59	1,51
60	4,00	3,15	2,76	2,61	2,37	2,25	2,17	2,10	1,99	1,92	1,75	1,59	1,53	1,48	1,39
120	3,92	3,07	2,68	2,53	2,29	2,17	2,08	2,01	1,91	1,83	1,65	1,49	1,42	1,36	1,25
∞	3,84	3,00	2,60	2,44	2,21	2,10	2,01	1,94	1,83	1,75	1,57	1,39	1,32	1,24	1,00
				2,37											

Annexe 3 :



LOI DE STUDENT

$Q = 1 - P$	0,50	0,40	0,30	0,20	0,10	0,05	0,025	0,010	0,005	0,001	0,0005
P	0,50	0,60	0,70	0,80	0,90	0,95	0,975	0,990	0,995	0,999	0,9995
v											
1	0,000	0,325	0,727	1,376	3,078	6,314	12,71	31,82	63,66	318,3	636,6
2	0,000	0,289	0,617	1,061	1,886	2,920	4,303	6,965	9,925	22,33	31,60
3	0,000	0,277	0,584	0,978	1,638	2,353	3,182	4,541	5,841	10,22	12,94
4	0,000	0,271	0,569	0,941	1,533	2,132	2,776	3,747	4,604	7,173	8,610
5	0,000	0,267	0,559	0,920	1,476	2,015	2,571	3,365	4,032	5,893	6,859
6	0,000	0,265	0,553	0,906	1,440	1,943	2,447	3,143	3,707	5,208	5,959
7	0,000	0,263	0,549	0,896	1,415	1,895	2,365	2,998	3,499	4,785	5,405
8	0,000	0,262	0,546	0,889	1,397	1,860	2,306	2,896	3,355	4,501	5,041
9	0,000	0,261	0,543	0,883	1,383	1,833	2,262	2,821	3,250	4,297	4,781
10	0,000	0,260	0,542	0,879	1,372	1,812	2,228	2,764	3,169	4,144	4,587
11	0,000	0,260	0,540	0,876	1,363	1,796	2,201	2,718	3,106	4,025	4,437
12	0,000	0,259	0,539	0,873	1,356	1,782	2,179	2,681	3,055	3,930	4,318
13	0,000	0,259	0,538	0,870	1,350	1,771	2,160	2,650	3,012	3,852	4,221
14	0,000	0,258	0,537	0,868	1,345	1,761	2,145	2,624	2,977	3,787	4,140
15	0,000	0,258	0,536	0,866	1,341	1,753	2,131	2,602	2,947	3,733	4,073
16	0,000	0,258	0,535	0,865	1,337	1,746	2,120	2,583	2,921	3,686	4,015
17	0,000	0,257	0,534	0,863	1,333	1,740	2,110	2,567	2,898	3,646	3,965
18	0,000	0,257	0,534	0,862	1,330	1,734	2,101	2,552	2,878	3,611	3,922
19	0,000	0,257	0,533	0,861	1,328	1,729	2,093	2,539	2,861	3,579	3,883
20	0,000	0,257	0,533	0,860	1,325	1,725	2,086	2,528	2,845	3,552	3,850
21	0,000	0,257	0,532	0,859	1,323	1,721	2,080	2,518	2,831	3,527	3,819
22	0,000	0,256	0,532	0,858	1,321	1,717	2,074	2,508	2,819	3,505	3,792
23	0,000	0,256	0,532	0,858	1,319	1,714	2,069	2,500	2,807	3,485	3,767
24	0,000	0,256	0,531	0,857	1,318	1,711	2,064	2,492	2,797	3,467	3,745
25	0,000	0,256	0,531	0,856	1,316	1,708	2,060	2,485	2,787	3,450	3,725
26	0,000	0,256	0,531	0,856	1,315	1,706	2,056	2,479	2,779	3,435	3,707
27	0,000	0,256	0,531	0,855	1,314	1,703	2,052	2,473	2,771	3,421	3,690
28	0,000	0,256	0,530	0,855	1,313	1,701	2,048	2,467	2,763	3,408	3,674
29	0,000	0,256	0,530	0,854	1,311	1,699	2,045	2,462	2,756	3,396	3,659
30	0,000	0,256	0,530	0,854	1,310	1,697	2,042	2,457	2,750	3,385	3,646
40	0,000	0,255	0,529	0,851	1,303	1,684	2,021	2,423	2,704	3,307	3,551
60	0,000	0,254	0,527	0,848	1,296	1,671	2,000	2,390	2,660	2,232	3,460
80	0,000	0,254	0,527	0,846	1,292	1,664	1,990	2,374	2,639	3,195	3,415
100	0,000	0,254	0,526	0,845	1,290	1,660	1,984	2,365	2,626	3,174	3,389
200	0,000	0,254	0,525	0,843	1,286	1,653	1,972	2,345	2,601	3,131	3,339
∞	0,000	0,253	0,524	0,842	1,282	1,645	1,960	2,326	2,576	3,090	3,291

Annexe

4 :

Test de Grubbs



P	Grubbs simple		Grubbs double	
	1%	5%	1%	5%
3	1,155	1,155	—	—
4	1,496	1,481	0,000 0	0,000 2
5	1,764	1,715	0,001 8	0,009 0
6	1,973	1,887	0,011 6	0,034 9
7	2,139	2,020	0,030 8	0,070 8
8	2,274	2,126	0,056 3	0,110 1
9	2,387	2,215	0,085 1	0,149 2
10	2,482	2,290	0,115 0	0,186 4
11	2,564	2,355	0,144 8	0,221 3
12	2,636	2,412	0,173 8	0,253 7
13	2,699	2,462	0,201 6	0,283 6
14	2,755	2,507	0,228 0	0,311 2
15	2,806	2,549	0,253 0	0,336 7
16	2,852	2,585	0,276 7	0,360 3
17	2,894	2,620	0,299 0	0,382 2
18	2,932	2,651	0,320 0	0,402 5
19	2,968	2,681	0,339 8	0,421 4
20	3,001	2,709	0,358 5	0,439 1
21	3,031	2,733	0,376 1	0,455 6
22	3,060	2,758	0,392 7	0,471 1
23	3,087	2,781	0,408 5	0,485 7
24	3,112	2,802	0,423 4	0,499 4
25	3,135	2,822	0,437 6	0,512 3
26	3,157	2,841	0,451 0	0,524 5
27	3,178	2,859	0,463 8	0,536 0
28	3,199	2,876	0,475 9	0,547 0
29	3,218	2,893	0,487 5	0,557 4
30	3,236	2,908	0,498 5	0,567 2
31	3,253	2,924	0,509 1	0,576 6
32	3,270	2,938	0,519 2	0,585 6
33	3,286	2,952	0,528 8	0,594 1
34	3,301	2,965	0,538 1	0,602 3
35	3,316	2,979	0,546 9	0,610 1
36	3,330	2,991	0,555 4	0,617 5
37	3,343	3,003	0,563 6	0,624 7
38	3,356	3,014	0,571 4	0,631 6
39	3,369	3,025	0,578 9	0,638 2
40	3,381	3,036	0,586 2	0,644 5

Références bibliographiques



-
- Vocabulaire international de Métrologie (VIM)(Guide ISO / CEI 99 : 2007)
version 2007
 - Guide pour la validation des méthodes d'essai chimico-physiques et
l'évaluation de l'incertitude de mesure (édition février 2013, rév .02)
 - Validation interne des méthodes d'analyse l'Institut national de la recherche
agronomique (INRA) – Laboratoire de chimie analytique Max FEINBERG

WEBOGRAPHIE

www.onep.ma

<http://www.lenntech.fr/sulfates.htm>