



Licence Sciences et Techniques (LST)

Techniques d'analyse chimique et contrôle de qualité

TACCQ

PROJET DE FIN D'ETUDES

**VALIDATION D'UNE METHODE DE DOSAGE DES IONS
FLUORURES (DOSAGE PAR ELECTRODES SPECIFIQUES)**

Présenté par :

♦ El Alami Sara

Encadré par :

♦ Pr. SKALLI Mohammed Khalid

♦ Mr. FARHAT Kamal

Soutenu Le 12 Juin 2012 devant le jury composé de:

- Pr. CHAOUQI Mohamed

- Pr. HAOUDI Amal

- Pr. SKALLI Mohammed Khalid

Stage effectué à

L.Q.E.E

Année Universitaire 2011 / 2012

Sommaire

REMERCIEMENT	
DEDICACES	
I. INTRODUCTION GENERALE :	1
II. PRESENTATION DU LABORATOIRE L.Q.E.E	2
1. Plan de répartition du laboratoire QEE	2
2. Personnels	2
PARTIE I. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE	4
I. FLUOR	5
1. Etat naturel du fluor	5
2. Propriétés physico-chimiques du Fluor :	5
3. Impact sur la santé :	5
II. L'ION FLUORURE F^-	6
1. Méthodes de dosage des ions fluorures	6
a) Dosage par gravimétrie	6
b) Dosage par volumétrie	6
c) Dosage par potentiométrie	7
i. Electrode de fluorure	7
ii. Interférences :	8
iii. Relation entre activité et concentration	8
III. LA VALIDATION DE LA METHODE	9
1. Validation et caractérisation d'une méthode	9
2. Termes de base	11
PARTIE II. ETUDE EXPERIMENTALE	13
1. Principe	14
2. Objet et domaine d'application	14
3. Matériels et réactifs	14
a) Réactifs utilisés	14
b) Les équipements utilisés :	14
c) La verrerie utilisée :	15
4. Préparation des solutions :	15
a) Solution d'hydroxyde de sodium 10 N	15
b) Préparation de la solution tampon :	15

c) Préparation de la solution mère étalon de Fluorure à 1 g/L.....	16
d) Solution étalon fille à 100 mg/L	16
5. <i>Prise d'essais</i>	16
6. <i>Etalonnage de l'électrode spécifique</i>	16
a) Etablissement de la courbe d'étalonnage (méthode constructeur).....	16
b) Vérification de la courbe d'étalonnage	17
IV. VALIDATION DE LA METHODE D'ANALYSE.....	17
1. <i>Test de linéarité</i>	17
2. <i>Exactitude</i>	18
3. <i>Répétabilité</i>	18
4. <i>Reproductibilité</i>	18
PARTIE III. VALIDATION DE LA METHODE	19
I. TEST DE LINEARITE	20
II. EXACTITUDE	22
III. REPETABILITE	24
IV. REPRODUCTIBILITE	25
V. LIMITE DE DETECTION DE LA METHODE	28
VI. LIMITE DE QUANTIFICATION DE LA METHODE	28
VII. ETUDE DE L'INFLU	3
CONCLUSION GENERAL	3
REFERENCES BIBLIOGR	1
TABLES DES ILLUSTRAT.....	32
ANNEXES	34

I. Introduction générale :

Avec la mise en place des systèmes d'assurance qualité dans les laboratoires, la validation des méthodes d'analyse est aujourd'hui un objectif important. Le laboratoire utilise des méthodes qui fournissent des résultats dans lesquels leurs « clients » peuvent avoir confiance. C'est une conséquence du passage de méthodes d'analyse qualitatives à des méthodes quantitatives. Ainsi, trop souvent on associe l'achat d'un nouvel appareil plus « performant » à un progrès, sans se soucier si cette performance est réelle au niveau du rendu du résultat. Le laboratoire traduit donc, les besoins du client en terme de performances pour les comparer ensuite avec les caractéristiques estimées de la méthode candidate (figure 1).

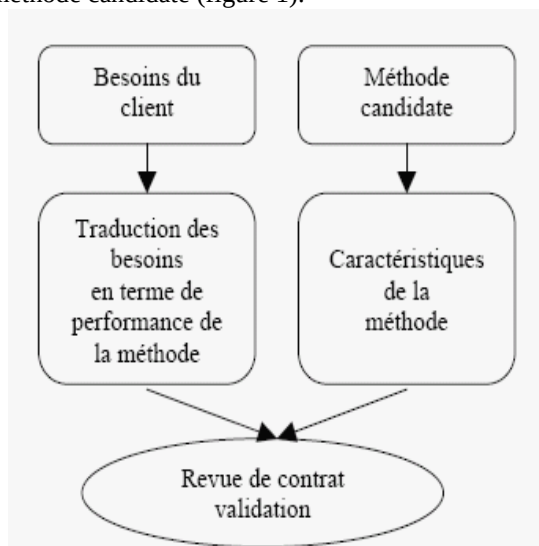


Figure 1 : Relation entre caractérisation et validation d'une méthode [1]

L'objet de notre étude expérimentale sera, donc, de valider une méthode de dosage quantitatif des ions Fluorures. Ce dosage est effectué par la méthode potentiométrique en utilisant des électrodes spécifiques.

Dans la partie bibliographique, on présentera les éléments fondamentaux qui constituent ce travail, ensuite on expliquera le protocole expérimental utilisé pour enfin détailler les résultats obtenus

I. Présentation du laboratoire L.Q.E.E

Le laboratoire Qualité eau environnement (LQEE) est une société à responsabilité limitée (S.A.R.L.). Le laboratoire a été créé en 2008, il propose une large gamme de représentation analytique, conseils, d'expertises et de formation dans les domaines de la chimie et de la microbiologie des eaux : naturelles, potables, industrielles, usées.

Le laboratoire LQEE, réalise des prélèvements, des analyses physico-chimiques, et microbiologiques des eaux propres (potables, naturelles, piscines, baignades....), des eaux industrielles et des eaux destinées à l'irrigation. Outre cela, le laboratoire LQEE, assure aussi des analyses en agroalimentaires, notamment les analyses microbiologiques physico-chimiques et les analyses de surfaces.

Plan de répartition du laboratoire QEE

Le laboratoire LQEE est réparti comme suit :

- ✓ Laboratoire d'analyses physico-chimiques.
- ✓ Laboratoire d'analyses bactériologiques.
- ✓ Salle de lavage et de stérilisation.
- ✓ Salle de distillation.

Personnels

L'effectif du personnel est de 7 dont :

- ✓ Le directeur.
- ✓ 2 cadres de formations scientifiques.
- ✓ Une technicienne.
- ✓ Une assistante de la direction.
- ✓ Responsable du prélèvement des échantillons.
- ✓ Femme de ménage.

Ci-dessous l'organigramme du laboratoire L.Q.E.E :

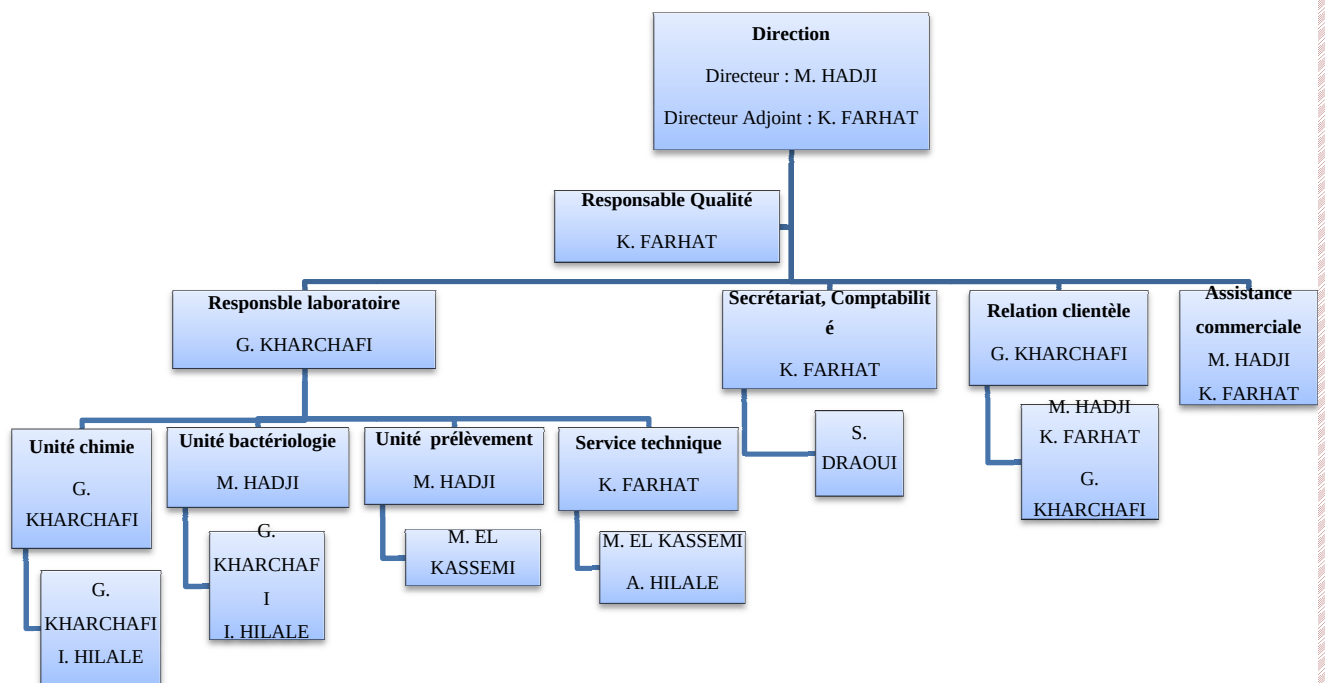


Figure 2: Organigramme de laboratoire L.Q.E.E

Partie I. Etude bibliographique

I. Fluor

Etat naturel du fluor

Le fluor n'existe pratiquement pas à l'état naturel, du fait de sa grande activité chimique (l'élément le plus électronégatif du tableau périodique), on ne le trouve que sous forme combinée surtout des sels d'acides [2]. Il se trouve souvent sous forme combiné tel que la fluorine (CaF_2). De plus, le fluor se trouve également dans les minerais tels que la cryolithe Na_3AlF_6 et la fluorapatite $\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3$.

Propriétés physico-chimiques du Fluor :

Tableau 1 : Propriétés physico-chimiques du fluore [2]

Numéro atomique	9
Masse atomique	18,9984 g.mol ⁻¹
Masse volumique	1,8.10 ⁻³ g.cm ⁻³ à 20°C
Température de Fusion	-219,6 °C
Température d'ébullition	-188 °C
Configuration électronique	[He] 2s ² 2p ⁵
Potentiel standard	- 2,87 V
Découverte :	Le fluor fut isolé en 1886 par Moissan

Impact sur la santé :

Le fluor apparut dans les années 50 comme un progrès dans le combat contre les caries et la plaque dentaire. Il fut introduit dans la composition des pâtes dentifrices et le réseau de distribution d'eau courante sous forme d'antiseptique (acide hexafluorosilicique). Mais seules des doses réduites permettent une action positive du fluor. L'accumulation à long terme de cette substance engendre des effets néfastes en matière de santé, tel que la destruction de l'émail des dents, le développement de maladie telle que l'ostéoporose, de troubles cardiaques, et même de dégâts génétiques. Les effets toxiques du fluor à haute dose ne sont plus remis en doute quand on sait qu'il entre dans la composition des insecticides et des bactéricides [2]

A l'état gazeux, le fluore devient très dangereux. En effet, à des concentrations très élevées il peut entraîner la mort et à faibles concentrations, il provoque des irritations aux yeux et au nez.

II. L'ion Fluorure F⁻

Il s'agit d'un atome de fluor (F) qui a gagné un électron pour avoir une couche saturée. En tant qu'halogène, le fluor forme un ion monovalent. Il porte une charge négative : c'est un anion (F⁻). Le fluorure est présent à l'état naturel dans le sol, l'eau (douce et salée) et dans divers aliments. Les fluorures sont libérés dans l'environnement sous l'effet de l'altération atmosphérique et de l'activité volcanique. [2] Ils proviennent aussi des fumées rejetées par les industries d'engrais phosphatés, d'aluminium et de produits chimiques.

Le fluorure forme un composé binaire avec un autre élément (cation ou radical). L'ion fluorure est un oxydant extrêmement faible, C'est aussi le plus petit anion ce qui explique sa capacité élevée de fixation et de recombinaison à diverses molécules (y compris celles formant les dents et les os) et, en grande partie, sa toxicité. Exemples de fluorures usuels : l'acide fluorhydrique (HF), et le fluorure de sodium (NaF).

Méthodes de dosage des ions fluorures

Les méthodes de dosage des ions fluorures sont très nombreuses. Elles dépendent de la nature de l'échantillon à analyser et de la teneur en fluor. Les plus cités en littérature, on trouve : dosage par gravimétrie, dosage par volumétrie et le dosage par potentiométrie.....

La plus part de ces méthodes passent par la séparation des fluors avant l'analyse telles que ; hydro pyrolyse ou distillation,

Dosage par gravimétrie

Les méthodes gravimétriques sont des méthodes quantitatives qui sont basées sur la détermination de la masse d'un composé pur auquel l'analyte est apparenté chimiquement.

Deux méthodes sont utilisées: les méthodes par volatilisation ou les méthodes par précipitation.

La gravimétrie est l'illustration par excellence du Principe de Châtelier. Soit par volatilisation, soit par précipitation, on déplace l'équilibre vers les produits favorisant ainsi une réaction quantitative [3].

Dosage par volumétrie

La volumétrie est une technique de l'analyse quantitative simple. Elle consiste à utiliser une solution de concentration connue (appelée titrant) afin de neutraliser une espèce contenue dans la solution inconnue (appelée analyte ou espèce titrée) [4].

Les titrages volumétriques les plus répandus sont les [titrages acide-base](#) (titrages acidimétriques) : Les titrages base-acide (titrages alcalimétriques) sont aussi possibles. D'autres exemples de titrages sont les [titrages d'oxydo-réductions](#), de [complexation](#) et de [précipitation](#).

Dosage par potentiométrie

Les méthodes potentiométriques sont toutes basées sur la mesure du potentiel à l'aide d'un système d'électrodes et d'un potentiomètre. Il s'agit d'un vaste domaine de techniques disponibles à l'analyste. Parmi ces techniques, on peut mentionner la détermination du pH et les titrages potentiométriques [5].

La potentiométrie fait appel à 2 techniques principales :

- La mesure directe d'un potentiel à l'électrode indicatrice par rapport à une électrode de référence. On peut ainsi, une fois le système calibré, mesurer directement la concentration d'un échantillon.
- La mesure du changement de potentiel d'un système électrochimique pendant l'ajout d'un tirant.

Electrode de fluorure

L'électrode spécifique aux ions fluorures est une électrode à membrane monocristalline dont la partie active est un monocristal de fluorure de lanthane.

Lorsque l'électrode est plongée dans une solution contenant des ions fluorure, il s'établit à sa surface active un potentiel. Ce potentiel est mesuré par rapport à un potentiel de référence constant au moyen d'un ionomètre.

L'activité des ions fluorures, correspondant au potentiel mesuré, E° , peut être exprimé par l'équation de Nernst [6] :

$$E = E^\circ + \frac{RT}{zF} \times \ln a_{F^-}$$

Avec :

E° = Potentiel standard de l'électrode (V)

R = Constante des gaz parfaits ($8,3143 \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$)

T = Température (K)

z = Valence (= -1)

F = Constante de Faraday ($96487 \text{ C} \text{ équiv}^{-1}$)

a_{F^-} = Activité de l'ion fluorure

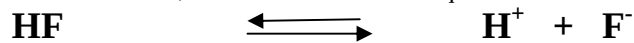
L'équation montre que les valeurs de potentiels mesurés varient avec la température. Il est donc conseillé de réaliser les mesures dans les mêmes conditions de température.

Interférences :

Le pH de l'échantillon joue un rôle important dans la détermination des ions fluorures, à cause de la formation de l'acide fluorhydrique (HF) ou de l'interférence avec les ions hydroxydes (OH^-). Pour cette raison on utilise une solution tampon qui permet de créer une force ionique constante telle qu'elle masque l'effet ionique des ions autres que F^- qui pourrait interférer (OH^- , H^+ , SO_4^{2-} , K^+ ...) donc, elle permet de s'affranchir

des interférences ioniques. La seule activité ionique variable est donc celle de l'ion F^- qui est alors mesurable. Elle sert aussi à ajuster le pH des solutions à mesurer. [6]

Si on veut déterminer la concentration en Fluor total d'une solution, il faut que tout le fluor soit sous forme d'ions fluorures libres. En effet, en milieu acide on a l'équilibre :



Avec:
$$K_c = \frac{[H^+][F^-]}{[HF]} = 10^{-3,2}$$

Pour que $[HF]$ soit négligeable devant $[F^-]$, soit $[F^-]/[HF] > 100$, il faut que le pH soit égale ou supérieur à 5,2.

. Relation entre activité et concentration

L'activité de l'ion fluorure a_{F^-} est liée à la concentration C_{F^-} par l'équation suivant :

$$a_{F^-} = f_{F^-} \times C_{F^-}$$

f_{F^-} était le coefficient d'activité.

Dans des solutions très diluées f_{F^-} , par définition est égale à 1. De ce fait, $a_{F^-} = C_{F^-}$

Pour des concentrations allant jusqu'à 0,2 M, f_{F^-} peut être déterminé de façon relativement précise à l'aide de l'équation de Debye-Huckel :

$$-\text{Log } f_{F^-} = A \times z^2 \times \sqrt{I} / (1 + B \times a^\circ \times \sqrt{I})$$

Avec : I : est la force ionique totale de la solution.

A et B : étant les constantes respectivement de 0,5115 et 0,3291 à 25°C.

a° : est un paramètre de taille de l'ion qui est de l'ordre de 3,5 environ pour F^- .

En introduisant les constantes et $z = -1$ (la valence de l'ion fluorure), l'équation peut être simplifiée à :

$$-\text{Log } f_{F^-} = 0,5 \times \sqrt{I} / (1 + \sqrt{I})$$

Ainsi, il est démontré que la force ionique est un paramètre important lors de mesures effectuées avec des électrodes sélectives. La force ionique exprime la concentration de tous les ions présents dans la solution, à la fois en terme de molarité et de charge. la force ionique se calcule ainsi [6] :

$$I = \frac{1}{2} \times \sum C_i z_i^2$$

II. La validation de la méthode

Validation et caractérisation d'une méthode

Valider une méthode, c'est s'assurer qu'elle est apte à répondre aux besoins d'un client. D'où la nécessité de formaliser les besoins du client et de les transcrire sous une forme qui va permettre leur comparaison avec les performances de la méthode.

La validation donc, est une étape qui sert à suivre un ensemble d'opérations et processus afin de répondre à des critères dont l'objectif est de déterminer et d'évaluer la fiabilité et l'efficacité de la méthode proposée. Ces critères sont :

- ↪ Linéarité
- ↪ La sensibilité.
- ↪ Le seuil de détection.
- ↪ Le seuil de quantification.
- ↪ La justesse.
- ↪ La fidélité.

Nous proposons des définitions de quelques normes relatives à ces critères :

 **Validation intra-laboratoire d'une méthode d'analyse. (AFNOR V 03 -110) [8]:**

Action de soumettre une méthode d'analyse à une étude statistique intra laboratoire, fondée sur un protocole normalisé et/ou reconnu, et apportant la preuve que dans son domaine d'application, la méthode d'analyse satisfait les critères de performances préétablis.

Domaine d'application de la méthode. (Réf. WELAC Guide Eurachem N°1-1993)

Pour une analyse quantitative, le domaine d'application d'une méthode est déterminé en examinant des échantillons avec des concentrations de substances différentes et en déterminant l'intervalle de concentration pour lequel la fidélité et la justesse peuvent être atteintes.

Linéarité : (NF V 03-110) [9]

Capacité d'une méthode d'analyse, à l'intérieur d'un certain intervalle, à fournir une réponse instrumentale ou des résultats proportionnels à la quantité en analyte à doser dans l'échantillon pour un laboratoire. Cette proportionnalité s'exprime au travers d'une expression mathématique définie à priori. Les limites de linéarité sont les limites expérimentales de concentrations entre lesquelles un modèle d'étalonnage linéaire peut être appliqué avec un niveau de confiance connu (généralement pris égal à 1%).

Le seuil détection. (NF V 03-110) [9]

Plus petite concentration ou teneur de l'analyte pouvant être détectée, mais non quantifiée, dans les conditions expérimentales décrites de la méthode. Elle est équivalente à 3 fois l'écart type S calculé à partir des mesures effectuées sur des solutions témoins ou étalons.

Le seuil de quantification. (NF V 03-110) [9]

Plus petite concentration ou teneur de l'analyte pouvant être quantifiée avec une incertitude acceptable, dans les conditions expérimentales décrites de la méthode. Elle est équivalente à 10 fois l'écart type S calculé à partir des mesures effectuées sur des solutions témoins ou des solutions étalons.

La justesse. (NF ISO 5725-1)[10]

Etroitesse d'accord entre la valeur moyenne obtenue à partir d'une large série des résultats d'essais et une valeur de référence acceptée.

- La mesure de la justesse est généralement exprimée en termes de biais.
- La justesse a été également appelée « exactitude de la moyenne » cet usage n'est pas recommandé.

La fidélité. (NF ISO 5725-1) [11]

Etroitesse d'accord entre des résultats d'essai indépendants obtenus sous des conditions stipulées :

- La fidélité dépend uniquement de la distribution des erreurs aléatoires et n'a aucune relation avec la valeur vraie ou spécifiée.
- La mesure de fidélité est exprimée en termes d'infidélité et est calculée à partir de l'écart type des résultats d'essai. Une fidélité moindre est reflétée par un plus grand écart type. Le terme « Résultats d'essai indépendants » signifie des résultats obtenus d'une façon non influencée par un résultat précédent sur le même matériau d'essai ou similaire. Les mesures quantitatives de la fidélité dépendent de façon critique des conditions stipulées. Les conditions de répétabilité sont des ensembles particuliers de conditions extrêmes.

Répétabilité : (NF ISO 5725-1) [10]

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

Reproductibilité : (NF ISO 5725-1) [10]

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

Termes de base

Moyenne:

Dans le cas où une analyse sur un échantillon est répétée un certain nombre de fois (n fois). La valeur moyenne de ses mesures est un nombre important. Elle se calcule en faisant la somme des valeurs trouvées par les mesures et en divisant cette somme par le nombre de mesure :

$$\bar{Y} = \frac{\sum Y_i}{n}$$

Avec : $\bar{Y}$: la moyenne, Y_i : la mesure expérimentale, n : le nombre d'essais

Ecart type de population ::

La dispersion des données autour de la moyenne pour une population d'échantillons est appelée écart-type de population (noté S)

$$S = \frac{\sum \sqrt{Y_i - (\bar{Y})^2}}{\sqrt{n}}$$

Avec: S: Ecart-type, Y_i : la mesure expérimentale, $\bar{Y}$: la moyenne, n : le nombre d'essais

Variance :

Le terme le plus significatif statistiquement pour exprimer la qualité des données est la variance. Pour un nombre fini d'échantillon, elle est définie par la relation :

$$V = S^2$$

Coefficient de variation CV :

C'est l'écart type(S) divisé par la moyenne ($\bar{Y}$) multiplié par 100.

$$CV \% = \frac{S}{\bar{Y}} \times 100$$

Dans ce travail et afin de rendre notre méthode fiable, on va jeter la lumière sur ces paramètres de bases de validation :

- ✓ Linéarité
- ✓ Exactitude
- ✓ Fidélité
 - Répétabilité
 - Reproductibilité
- ✓ Limite de détection
- ✓ Limite de quantification

Partie II. Etude expérimentale

Principe

Le dosage est basé sur la mesure potentiometrique de la quantité d'un ion fluorure, à l'aide d'une électrode spécifique à cristal de fluorure de lanthane, au moyen d'un ionomètre [7]

Objet et domaine d'application

La présente méthode a pour objet de décrire la méthode de dosage des fluorures dans l'eau d'alimentation humaine par électrode spécifique. [7]

Cette méthode de dosage est applicable à toutes les eaux.

Matériels et réactifs

Tous les produits chimiques utilisés pour la préparation des réactifs sont de qualité pour analyse. Les réactifs utilisés :

Réactifs utilisés

Tableau 2 : Réactifs utilisés lors des manipulations

Produit	CAS N°	Fabricant	Etat physique	Pureté
Hydroxyde de sodium	1310-73-2	WTW+LC	Solide	98%
Acide acétique	67-19-7	Loba chemie	liquide	GR 99,5%
Chlorure de sodium	7647-14-5	Loba chemie	solide	EP 99,5%
Citrate de sodium	6132-04-3	Loba chemie	solide	EP 98%
Fluore de sodium	7681-49-4	SOLVAPUR	solide	99%

Les équipements utilisés :

Tableau 3 : Appareils utilisés lors des manipulations

Nom	Marque	Type	Référence
Ionomètre	Radiomètre Analytical	PHM240	D2 1M013
Balance analytique	OHAUS	Pioneer [™]	PA 214
Electrode de référence	Radiomètre Analytical	Réf 451	E21 M005
Electrode de fluorure	Radiomètre Analytical	ISE 25F9	E41 M007

La verrerie utilisée :

Tableau 4 : Verrerie utilisée lors des manipulations

Verrerie	Capacité (mL)
Fioles jaugées	50, 100, 250 et 1000
Pipettes jaugées	1 ; 5 ; 25 ; 50
pipettes graduées	2 ; 10
Bécher	150 ; 500
Eprouvettes	50 ; 500

Préparation des solutions :

Solution d'hydroxyde de sodium 10 N

Pour préparer cette solution il faut connaître la masse à peser de NaOH ;

On sait que : $n = C \times V$ et $N = C \times P$

Avec :

N : la normalité

C : la molarité

P : le nombre d'électrons ou protons mis en jeu

C : La concentration

V : Le volume

n : Le nombre de mole

Avec : C = 10 N, V = 100 mL, P = 1

Donc : $n = 10 \times 100 \times 10^{-3}$ d'où $n = 1 \text{ mol/L}$

Et on sait que : $n = m/M$ donc $m = M \times n$

Avec M = la masse molaire de NaOH

m = la masse de NaOH à peser

Application numérique, on trouve $m = 40 \text{ g}$

Donc on a pesé 40,01 g de NaOH et on a dissout cette masse dans une quantité d'eau distillé dans un bécher, puis lorsque toute la quantité de NaOH est dissoute on a introduit la solution dans une fiole de 100ml, et on a complété avec de l'eau distillée jusqu'à le trait du jauge

Préparation de la solution tampon :

1 L de cette solution est constitué de :

- Acide acétique à 99,5 % 57 mL
- Chlorure de sodium 58 g
- Citrate de sodium 0,3 g

Dans une fiole jaugée de 1 L, on a versé dans 500 mL d'eau distillée 57 mL d'acide acétique puis on a ajouté 58 g de chlorure de sodium. Après dissolution, on a ajouté 0,3 g de citrate de sodium. Le pH de cette solution est ajusté à 5 - 5,5 avec la solution concentrée d'hydroxyde de sodium à 10 N, puis on complète le volume à 1000 mL avec de l'eau distillée.

Préparation de la solution mère étalon de Fluorure à 1 g/L

- Fluore de sodium déshydraté 0,221 g
- Eau distillée qsp 100 mL

On a dissous 0,221g de Fluorure de sodium NaF dans 100 mL d'eau distillée (NaF a été séché 3 h à l'étuve puis refroidit au dessiccateur) cette solution sera conservée à l'obscurité dans un flacon en plastique. Elle est stable 6 mois.

Solution étalon fille à 100 mg/L

Dans une fiole jaugée de 100 mL on a introduit 10 mL de la solution étalon à 1 g/L puis on a complété le volume à 100 mL avec de l'eau distillée.

Prise d'essais

On a introduit dans une série de béchers de 150mL, contenant chacun un barreau magnétique, 50mL de chaque dilution, et 50 mL de la solution tampon.

Étalonnage de l'électrode spécifique

Avant toute mesure de la concentration, l'appareil (ionomètre) doit être étalonné avec des solutions étalons afin de faire correspondre l'échelle des mesures avec les caractéristiques de l'électrode sélective utilisée.

Etablissement de la courbe d'étalonnage (méthode constructeur)

On a effectué un étalonnage à 2 points (condition imposée par l'appareil) : à 0,5 mg/L et à 5 mg/L en F^- à $T^\circ = 20^\circ C$.

Tableau 5: Paramètres utilisés lors de l'étalonnage de l'appareil

N° de Fioles	I	II
V (solution étalon à 100 mg/L en mL)	0,5	5
V (Eau Distillée en mL)	99,5	95
Correspondance en F ⁻ en mg/L	0,5	5

Lors de l'étalonnage, on a suivi l'évolution du potentiel en fonction de la concentration. A la fin de l'étalonnage, l'appareil nous a donnée une pente de la courbe d'étalonnage de 101 %. Sachant qu'une pente pour qu'elle puisse être acceptable elle doit se situer entre 95 % <P < 105 % (condition adoptée par le laboratoire). Par conséquent, l'appareil est étalonné et prête d'être utilisé.

Vérification de la courbe d'étalonnage

Afin de vérifier l'efficacité et la fiabilité de la courbe d'étalonnage qu'on a réalisé, un échantillon de concentration connue (1 mg/L) est analysé. L'analyse a été réalisée dans les mêmes conditions que l'étalonnage, à savoir ; la température et les réactifs.

Tableau 6: Mesures effectuées pour la solution à 1mg/L

N° de test	1	2	3	4	5
[F ⁻] mesurée en mg/L	1,28	1,26	1,28	1,23	1,24

La valeur moyenne mesurée de la concentration de l'échantillon à 1 mg/L est de 1,26 mg/L, soit 26 % d'écart. Une valeur jugée très élevée pour être acceptable pour la qualification de cette méthode d'analyse. C'est dans cette optique que nous avons procédé à réaliser une autre gamme d'étalonnage plus élargie et constituée de 7 points au lieu de 2 points imposés par l'appareil. Pour cela, plusieurs solutions de concentrations différentes ont été préparées, et l'évolution de la différence de potentiel en fonction de la concentration a été suivie. C'est dans cette optique que le travail de la validation s'inscrit.

III. Validation de la méthode d'analyse

Afin de valider la méthode de dosage des ions Fluorures, plusieurs paramètres ont été étudiés :

- La linéarité
- L'exactitude
- La répétabilité
- La reproductibilité
- La limite de détection
- La limite de quantification

Test de linéarité

Les tests de linéarité ont été effectués afin de déterminée le domaine de linéarité de la méthode et de vérifier la linéarité entre les différents points mesurés.

Pour cela, une série de 7 points de concentrations ont été préparés à partir d'une solution à 50 mg/L en ions fluorures. Les concentrations sont : 0 mg/L, 0,05mg/L ; 0,1 mg/L ; 0,5 mg/L ; 1,5 mg /L ; 3 mg/L et 5 mg/L en ions fluorures.

Le tableau suivant résume les volumes à prélevés de la solution mère a 50mg/L pour chaque solution fille. On a complété avec de l'eau distillée à 250 mL puis, on a effectué des prises d'essais de 50 mL (voir la prise d'essais page 17). On a mesuré les potentiels pour chaque échantillon au moyen d'un ionomètre, et entre chaque mesure on a rincé et on a essuyé la cellule d'électrode pour éviter les contaminations. On a effectué 5 essais, et pour chaque essai on a préparé a nouveau les échantillons à analysés.

Tableau 7 : Concentration des solutions filles et les volumes prélevés correspondants.

Concentration en mg/L des solutions filles	volume prélevé de la solution à 50 mg/L en mL
0	0
0,05	0,1
0,1	0,5

0,5	2,5
1,5	7,5
3	15
5	25

Exactitude

L'exactitude de la méthode sera définie à partir des résultats de la linéarité.

Répétabilité

On a préparé 2 dilutions, la première à 0,5 mg/L et la deuxième à 5 mg/L (voir tableau 5). Chaque solution est mesurée 5 fois avec 2 répétitions. Entre chaque répétition on a respecté un intervalle de temps de 5 min.

Reproductibilité

Le mode opératoire qu'on a suivi dans la répétabilité est le même qu'on a effectué dans ce test de reproductibilité. Sauf que ; le nombre de répétition qu'on a réalisé est de 3 répétitions.

Partie III. Validation de la méthode

L'ensemble des résultats bruts se trouvent en annexe.

I. Test de linéarité

Le tableau suivant regroupe l'ensemble des potentiels obtenus dans les différents essais, avec la moyenne de chaque échantillon :

Tableau 8 : Résultats de linéarité

Concentrations en mg/L	Différence de potentiel en mV					
	Essai 1	Essai 2	Essai 3	Essai 4	Essai 5	Moyenne
0	362,2	361,9	361,6	362,4	362,7	362,16
0,05	353,5	353,1	353,4	352,9	352,6	353,1
0,1	310,3	305,7	305,4	304,2	304,6	306,04
0,5	294,1	294,7	293,8	293,5	293,1	293,84
1,5	280,1	276,3	276,1	275,8	275,2	276,7
3	250,6	251,8	250,8	250,3	250,5	250,8
5	226,7	223,9	221,8	221,3	221,6	223,06

Moyenne de la moyenne	Ecart-Type	Variance
295,1	1,24	1,53

On a tracé la courbe d'étalonnage : $mV=f([F])$:

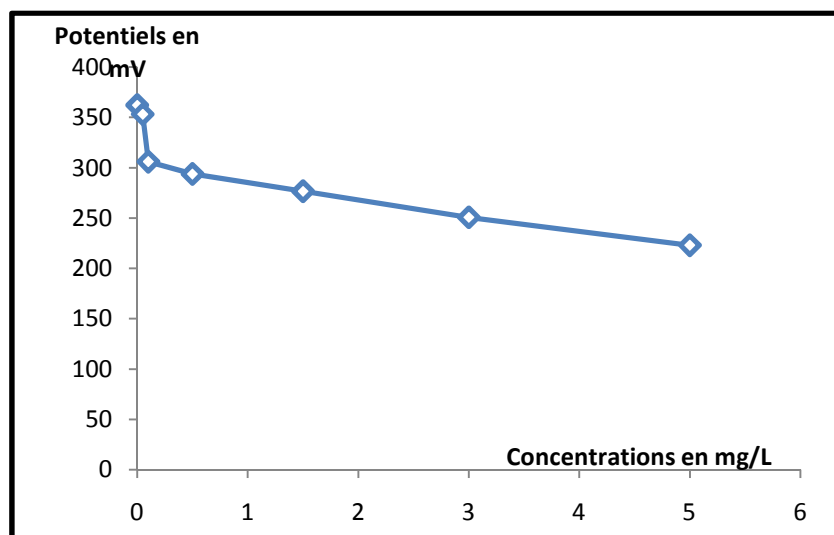


Figure 3 : Courbe d'étalonnage de potentiel en fonction de la concentration de solutions filles

Après l'étalonnage de l'appareil (ionomètre), chaque dilution est mesurée puis on a présenté les résultats sous forme d'un graphique (figure 3), où les concentrations se trouvent sur l'axe des abscisses et les potentiels sur l'axe des ordonnées. Les points correspondant à nos dilutions sont reliés et la zone linéaire sera déterminée par les 2 courbes suivantes.

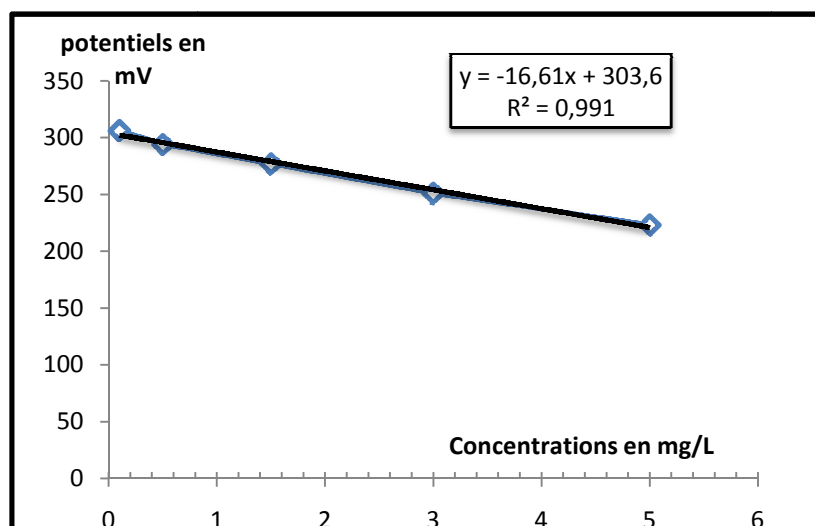


Figure 4: Courbe de tendance de 0,1 mg/L à 5 mg/L

La courbe ci-dessus représente le potentiel en fonction de la concentration de 0,1 mg/L à 5 mg/L avec un coefficient de corrélation de 0,9915. Donc afin de s'assurer de la zone de linéarité on trace la courbe suivante (figure 5), et cette fois-ci pour des concentrations de 0,5 mg/L à 5 mg/L.

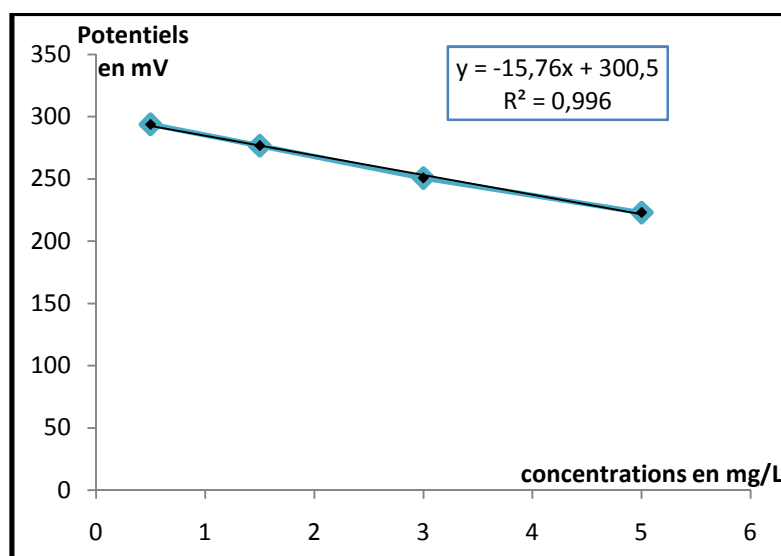


Figure 5 : Courbe de linéarité montrant la linéarité des concentrations de 0,5 mg/L à 5 mg/L

La droite représente les potentiels obtenus en fonction des concentrations en solutions filles. Le coefficient de corrélation est de 0,9968. Par conséquent, la méthode est linéaire de 0,5 mg/L à 5 mg/L.

II. Exactitude

D'abord, on a converti les valeurs de potentiels obtenus en linéarité, en concentrations (mg/L) d'après les 2 équations de la droite de linéarité dans le domaine 0,1 – 5 mg/L (figure 4) puis le domaine de 0,5 – 5 mg/L (figure 5).

De 0,1 à 5 mg/L, l'équation est :

$$Y \text{ (mV)} = -16,614X \text{ (mg/L)} + 303,65$$

De 0,5 – 5 mg/L l'équation qu'on a suivie est :

$$Y \text{ (mV)} = -15,768X \text{ (mg/L)} + 300,52$$

Donc on a suivi le calcul ci-dessous pour chaque essai :

De 0,1 à 5 mg/L

$$X \text{ (mg/L)} = -(Y - 303,65) / 16,614$$

De 0,5 à 5 mg/L

$$X \text{ (mg/L)} = -(Y - 300,52) / 15,768$$

Les résultats obtenus sont regroupés dans les tableaux N°9 et 10 ci-dessous :

Tableau 9: Valeurs de concentrations calculées et les concentrations réelles

Concentrations calculées (X')					
concentrations réels (X)	en mg/L	en mg/L	en mg/L	en mg/L	en mg/L
0,1	-0,40	-0,12	-0,12	-0,012	-0,06
0,5	0,57	0,54	0,59	0,61	0,64
1,5	1,42	1,65	1,66	1,68	1,71
3	3,19	3,12	3,18	3,21	3,20
5	4,63	4,80	4,93	4,96	4,94

Tableau 10: Les valeurs de concentrations calculées et les concentrations réelles

Concentrations calculées (X')					
concentrations réels (X)	en mg/L	en mg/L	en mg/L	en mg/L	en mg/L
0,5	0,41	0,37	0,43	0,45	0,47
1,5	1,30	1,54	1,55	1,57	1,61
3	3,17	3,09	3,16	3,19	3,17
5	4,68	4,86	4,99	5,03	5,01

Si on passe en pourcentage de recouvrement, on obtient :

Tableau 11 : Le pourcentage de recouvrement pour les concentrations de 0,1 mg/L à 5 mg/L

Concentration réels (X)	0,1	0,5	1,5	3	5
(X'/X) *100	-400,00	114,00	94,67	106,33	92,60
	-120,00	108,00	110,00	104,00	96,00
	-100,00	118,00	110,67	106,00	98,60
	-50,00	124,00	112,00	107,00	99,20
	-60,00	128,00	114,00	106,67	98,80

Tableau 12: le pourcentage de recouvrement pour les concentrations de 0,5 mg/L à 5 mg/L

Concentration réels (X)	0,5	1,5	3	5
(X'/X) *100	82,00	86,67	105,67	93,60
	74,00	102,67	103,00	97,20
	86,00	103,33	105,33	99,80
	90,00	104,67	106,33	100,60
	94,00	107,33	105,67	100,20

On en déduit l'écart, exprimé en pourcentage par rapport à la valeur théorique, pour chaque point :

$X_d = \text{valeur absolue de } [(X'/X) \times 100] - 100$

Tableau 13: Résultats de X_d pour les concentrations de 0,1mg/L à 5 mg/L

Concentrations réels (X)	0,1	0,5	1,5	3	5
X_d	300,00	14,00	5,33	6,33	7,40
	20,00	8,00	10,00	4,00	4,00
	0,00	18,00	10,67	6,00	1,40
	50,00	24,00	12,00	7,00	0,80
	40,00	28,00	14,00	6,67	1,20
Moyenne	82,00	18,40	10,50	6,00	2,96

Ecart type moyen	24,76
------------------	-------

Tableau 14: Résultats de X_d pour les concentrations de 0,5mg/L à 5 mg/L

Concentrations réels (X)	0,5	1,5	3	5
--------------------------	-----	-----	---	---

Xd	18,00	13,33	5,67	6,40
	26,00	2,67	3,00	2,80
	14,00	3,33	5,33	0,20
	10,00	4,67	6,33	0,60
	6,00	7,33	5,67	0,20
Moyenne	14,80	6,27	5,20	2,04

Ecart type moyen	3,59
-------------------------	-------------

On en déduit la moyenne de l'écart sur les valeurs de Xd des points de 0,5 mg/L à 5 mg/L : donc **la moyenne de Xd moyenne = 7,08 %**.

De 0,1 mg/L à 5mg/L **la moyenne de Xd moyen est de : 23,97%**

La valeur de la moyenne « vrai », noté **m**, c'est-à-dire celle qu'on aura obtenu si le nombre d'essais avait été infini, se détermine en appliquant la relation :

$$m = |X_d| \pm (t \times (\text{écart-type} / \sqrt{N - 1}))$$

Pour le domaine de 0,5 mg/L à 5 mg/L :

La valeur de t est donnée par la table de student avec un degré de liberté : d.d.l = N-1 = (5×4) - 1 = 19 et $\alpha = 0,05$

$$m = |7,08| \pm (2,093 \times (3,59 / \sqrt{19})) = 7,08 \pm 1,72$$

On peut affirmer à 95 % que la valeur vraie de la moyenne des écarts est donc comprise entre 5,36 % et 8,80 %.

La méthode est exacte à 7,08%.

Pour le domaine de 0,1mg/L à 5mg/L

d.d.l = N-1 = (5×5) - 1 = 24 et $\alpha = 0,05$

$$m = |23,97| \pm (2,0639 \times (24,76 / \sqrt{24})) = 23,97 \pm 10,43$$

On peut affirmer à 95% que la valeur vraie de la moyenne de l'écart est comprise entre 13,54% et 34,40%.

A partir des ces résultats on peut conclure que le 0,1 mg/L ne rentre pas dans le domaine de la linéarité de la méthode.

III. Répétabilité

Le tableau suivant regroupe l'ensemble des résultats obtenus pour les 5 essais effectués sur les 2 solutions filles :

Tableau 15: Résultats de test de répétabilité

Essais		Concentrations en mg/L					
		0,5			5		
		R1	R2	Moyenne	R1	R2	Moyenne
potentiels mV	E1	282,6	282,0	282,3	226,7	224,0	225,4
	E2	284,0	280,5	282,3	223,9	222,4	223,2
	E3	280,3	280,4	280,4	222,7	222,2	222,4
	E4	282,4	280,3	281,4	222,7	223,8	223,3
	E5	283,5	282,5	283,0	223,5	220,7	222,1

	0,5 mg/L	5 mg/L
Moyenne	281,88	223,28
Ecart-Type	0,89	1,15
Variance	0,79	1,32

Pour les solutions à 0,5 mg/L, une valeur semble aberrante (**280,4**). Et pour les solutions à 5 mg/L une valeur semble suspecte (**225,35**).

Alors, pour s'assurer que ces 2 valeurs sont aberrantes ou non, on utilise le test de Dixon :

$$Q = |\text{valeur suspecte} - \text{valeur la plus proche}| / (\text{valeur la plus grande} - \text{valeur la plus petite})$$

On classe les valeurs de la solution à 0,5 mg/L par ordre croissant :

280,4 - 281,4 - 282,3 - 282,3 - 283,0

$$Q = |280,4 - 281,4| / (283 - 280,4) = 0,384$$

On compare Q ainsi calculé à une table des valeurs critiques de Q en fonction du nombre de données.
(Test de Dixon)

$Q_{\text{critique}} (95\%, n = 5) = 0,710$

Ainsi, $Q_{\text{calculé}} < Q_{\text{critique}}$ ce qui garde la donnée. 280,4 est donc une valeur non aberrante.
On suit les mêmes étapes pour la solution à 5mg/L et on a aboutit à :

$$Q = |225,4 - 223,3| / (225,4 - 222,1) = 0,646$$

$Q_{\text{critique}} (95\%, n=5) = 0,710$

Ainsi, $Q_{\text{calculé}} < Q_{\text{critique}}$; donc 225,4 est valeur non aberrante

IV. Reproductibilité

Ce travail est déroulé pendant 5 jours, afin de réaliser le test de reproductibilité, pour chaque jours on a effectué -comme c'est déjà indiqué – 3 répétitions pour les 2 solutions filles à 0,5mg/L et 5mg/L. le pH de la solution tampon utilisé est de 4,5.

Si l'on reprend l'ensemble des résultats obtenus suite à l'étude de la reproductibilité, on a :

Pour la concentration à 0,5 mg/L

Tableau 16: Résultats de l'étude de la reproductibilité sur la solution fille à 0,5 mg/L

Répétitions	Date				
	11/05/12	14/05/12	16/05/12	17/05/12	18/05/12
R1	284,0	285,1	284,6	284,4	284,7
R2	282,8	282,4	282,6	282,6	282,1
R3	282,6	282,2	282,0	282,2	282,0
Moyenne (en mV)	283,13	283,23	283,06	283,06	282,93

Moyenne de moyenne	Ecart-Type	Variance
283,08	0,09	0,03

Si On convertit la moyenne (en mV) de chaque essai, en concentrations (mg/L) en appliquant l'équation de la courbe de linéarité (figure 4) $Y = -15,768 X + 300,52$ on obtient :

Tableau 17: Résultats en mg/L de l'étude de la reproductibilité sur la solution fille à 0,5mg/L

	Date				
	11/05/12	14/05/12	16/05/12	17/05/12	18/05/12
Moyenne en mg /L	1,10	1,09	1,10	1,10	1,11

Moyenne de moyenne	Ecart-Type	Variance
1,10	0,006	$3,60 \times 10^{-5}$

Pour la concentration 5 mg/L

Tableau 18 : Résultats de l'étude de la reproductibilité sur la solution fille à 5 mg/L

Répétitions	Date				
	11/05/12	14/05/12	16/05/12	17/05/12	18/05/12
R1	223,5	223,9	222,8	223,3	223,8
R2	220,9	220,7	221,7	221,8	220,6
R3	220,9	220,3	221,4	221,1	220,4
Moyenne (en mV)	221,5	221,63	221,96	222,06	221,6

Moyenne de la moyenne	Ecart-Type	Variance
221,75	0,21	0,09

On effectue la convection des valeurs de potentiel moyen pour chaque essai en concentration (mg/L) en appliquant l'équation de la courbe de linéarité (figure 5) $X (mg/L) = -(Y - 303,65) / 16,614$:

Tableau 19 : Résultats en mg/L de l'étude de la reproductibilité sur la solution fille à 5mg/L

	Date				
	11/05/12	14/05/12	16/05/12	17/05/12	18/05/12
Moyenne (en mg /L)	5,01	5,00	4,98	4,98	5,00

Moyenne de la moyenne	Ecart-Type	Variance
4,99	0,012	$1,44 \times 10^{-4}$

L'écart type de la reproductibilité est de formule suivante :

$$S_R = \sqrt{\frac{1}{p-1} \sum_{j=1}^p (\bar{Y} - \bar{\bar{Y}})^2 + S_r^2 * \frac{n-1}{n}}$$

Avec :

p : La modalité (le nombre de jours dans notre cas : 5jours)

Sr : L'écart type de la répétabilité

n : Le nombre de répétition

$\bar{Y}$: La moyenne

$\bar{\bar{Y}}$: La moyenne générale

Pour la solution à 0,5mg/L :

$$S_R = \sqrt{\frac{1}{5-1} \times [(1,16 - 1,18)^2 + (1,16 - 1,18)^2 + (1,28 - 1,18)^2 + (1,21 - 1,18)^2 + (1,11 - 1,18)^2] + (0,05)^2 \times \frac{2-1}{2}}$$

$S_R = 0,07$

Pour la solution à 5mg/L :

$$S_R = \sqrt{\frac{1}{5-1} \times [(4,76 - 4,90)^2 + (4,90 - 4,90)^2 + (4,95 - 4,90)^2 + (4,90 - 4,90)^2 + (4,97 - 4,90)^2 + (0,07)^2] \times \frac{2-1}{2}}$$

$S_R = 0,09$

Pour l'échantillon à 0,5 mg/L : $S_R = 0,07$

Pour l'échantillon à 5 mg/L : $S_R = 0,09$.

Interprétations :

La valeur 1,1 mg/l pour l'échantillon à 0,5 mg/L qu'on a trouvé lors des calculs de la moyenne (notée en Tableau 17), est liée à l'augmentation du potentiel car on a supposé liée à l'influence de pH, parce que le pH de la solution tampon dans le test de la linéarité pour la solution a 0,5 mg/L, est différent par rapport aux autres testes, et cela revient à la manière du travail qu'on a effectué pour mesurer les potentiels dans la linéarité (Tableau 8), car on a suivi des mesures horizontales pour chaque échantillon, donc c'est pourquoi on a changé la solution tampon, et donc le pH change aussi. Pour cela on a décidé d'étudier l'influence de pH dans un test.

Dans le test de la linéarité, pour une solution fille à 0,5 mg/L ; on a travaillé avec une solution tampon à un pH= 4.8 alors que pour la solution à 5 mg/L le pH de la solution tampon est de 4,5.

V. Limite de détection de la méthode

Comme c'est déjà indiqué précédemment, c'est la plus petite quantité de l'analyte dans un échantillon pouvant être détectée, elle est équivalente à 3 fois l'écart type S obtenu lors du test de la linéarité pour la gamme de 0,5mg/L à 5mg/L. (Voir annexe N° 1)

$$\text{LDM} = 3 \times S$$

Donc : $\text{LDM} = 3 \times 0,075$

$$\text{LDM} = 0,225 \text{ mg/L}$$

VI. Limite de quantification de la méthode

D'après la norme NF V 03-110 La limite de quantification, est équivalente à 10 fois l'écart type S des résultats de la linéarité donc :

$$LQM = 10 \times S$$

D'où: $LQM = 10 \times 0,075$

$$LQM = 0,75 \text{ mg/L}$$

VII. Etude de l'influence du pH sur le potentiel.

Objectif :

On a testé le pH de la solution tampon afin de savoir l'influence de ce paramètre sur les résultats de la différence du potentiel obtenus en mV.

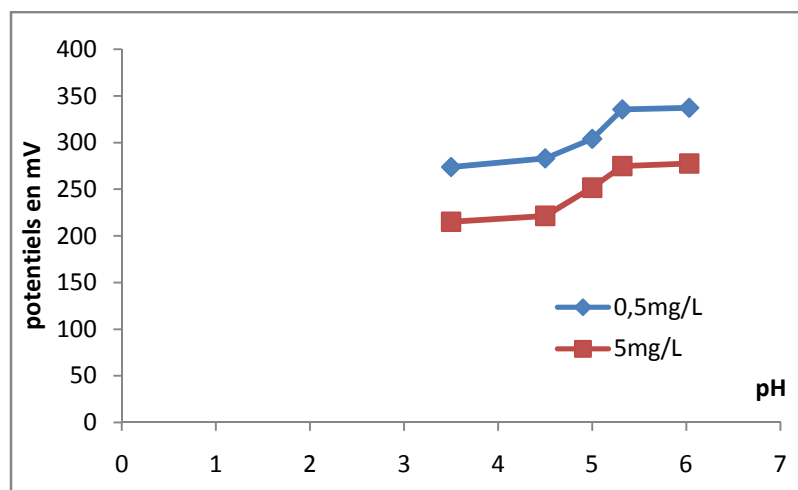
Le tableau suivant regroupe l'ensemble des résultats obtenus d'après l'étude de pH pour deux échantillons le 1^{er} de 0,5mg/L et le deuxième de 5mg/L:

Tableau 20: Résultats du test de pH

pH	potentiels en mV	
	0,5 mg/L	5 mg/L
6,03	337,4	277,6
5,32	335,8	274,9
5	304,1	251,8
4,5	283,06	221,6
3,5	273,8	215,3

La courbe suivante montre l'évolution du potentiel en fonction du pH :

Figure 6 : La variation de potentiel en fonction de pH



Interprétations

D'après cette courbe, on trouve une influence remarquable de pH sur le potentiel, surtout qu'il y a une zone sensible de cette influence entre 4.5 à 5. 32, puis on remarque que la courbe est stable entre les deux premiers points 3.5 à 4.5 et entre les deux derniers 5.32 à 6.03, ces derniers points, c'est la zone dont laquelle on a effectué les mesures chaque jours, même on a modifié des paramètres on a trouvé le même potentiel avec un faible écart. Si on a travaillé dans la zone de 3,5 à 4,5 on a été obligé de favoriser l'acide acétique pour affaiblir le pH et donc ce qui va fausser et perturber les mesures.

On peut conclure donc, que le pH a une influence sur les résultats de mesures.

CONCLUSION GENERALE

Afin de vérifier et tester l'efficacité et la qualité des résultats de la méthode potentiométrique pour le dosage des ions fluorures, on a effectué plusieurs tests de validation qui ont donnés comme résultats :

La méthode est linéaire en 0,5 mg/L mais on peut étaler la concentration jusqu'à 0,2 mg/L, avec un coefficient de corrélation de 0,9965. La répétabilité est acceptable, la reproductibilité est prouvée, et la limite de détection et de quantification sont faibles. Cependant, on peut conclure que cette méthode est influencée par le pH, avec une zone sensible de 4,5 à 5,32.

Donc, cette méthode est apte pour l'analyse des ions fluorures, et la conformité aux exigences des normes de la qualité, au sein du laboratoire, est garantie.

Finalement, cette dernière expérience en tant que stagiaire avant d'intégrer le monde du travail fut très bénéfique. En effet, les diverses missions confiées, m'ont permises de faire preuve d'autonomie tout en travaillant au sein d'une équipe agréable, toujours disposée à m'apporter l'aide nécessaire.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Max Fein berg, La validation de la méthode d'analyse, Masson 199
- [2] : fr.Wikipedia.org/Wiki/Fluor, le fluor et ses composés
- [3] <http://web.inc.bme.hu/csonka/csg/oktat/francia/anal/chapitre5.pdf>
- [4] www.unige.ch/ 05_Volumetrie1.
- [5] http://www.banque-pdf.fr/fr_dosage-des-ions-fluorure-par-la-methode-potentiometrie
- [6] ISE25F Fluoride Electrode. Mode d'emploi, Radiomètre Analytical SAS-France-2004-04C
- [7] L'analyse de l'eau, Jean RODIER, Bernard LEGUBE, Nicole MERLET et COLL, 9eme édition, DUNOD
« Fluorure et fluor, limite de qualité : eau potable » P : 295-296.
- [8] AFNOR : V03-110 : Validation intra laboratoire d'une méthode d'analyse.
- [9] AFNOR : NF03-110 (Linéarité, seuil de détection, seuil de quantification)
- [10] AFNOR : NF ISO5725-1 (justesse, Répétabilité, Reproductibilité)
- [11] AFNOR: NF ISO 5525-1 (Fidélité)

TABLES DES ILLUSTRATIONS

1. Figure 1 : Relation entre caractérisation et validation d'une méthode [1]	1
2. Figure 2: Organigramme de laboratoire L.Q.E.E	2
3. Figure 3 : Courbe d'étalonnage de potentiel en fonction de la concentration de solutions filles	15
4. Figure 4: Courbe de tendance de 0,1 mg/L à 5 mg/L	16
5. Figure 5 : Courbe de linéarité montrant la linéarité des concentrations de 0,5 mg/L à 5mg/L	16
6. Figure 6 : La variation de potentiel en fonction de pH	21

7. Tableau 1 : Propriétés physico-chimiques du fluore [2].....	4
8. Tableau 2 : Réactifs utilisés lors des manipulations	10
9. Tableau 3 : Appareils utilisés lors des manipulations	10
10. Tableau 4 : Verrerie utilisée lors des manipulations	10
11. Tableau 5: Paramètres utilisés lors de l'étalonnage de l'appareil.....	12
12. Tableau 6: Mesures effectuées pour la solution à 1mg/L	12
13. Tableau 7: Concentration des solutions filles et les volumes prélevés correspondants.	12
14. Tableau 8 : Résultats de linéarité	15
15. Tableau 9: Valeurs de concentrations calculées et les concentrations réelles	17
16. Tableau 10: Les valeurs de concentrations calculées et les concentrations réelles.....	17
17. Tableau 11 : Le pourcentage de recouvrement pour les concentrations de 0,1 mg/L à 5 mg/L	17
18. Tableau 12: le pourcentage de recouvrement pour les concentrations de 0,5 mg/L à 5 mg/L	17
19. Tableau 13: Résultats de Xd pour les concentrations de 0,1mg/L à 5 mg/L	17
20. Tableau 14: Résultats de Xd pour les concentrations de 0,5mg/L à 5 mg/L	17
21. Tableau 15: Résultats de test de répétabilité.....	18
22. Tableau 16: Résultats de l'étude de la reproductibilité sur la solution fille à 0,5 mg/L	19
23. Tableau 17: Résultats en mg/L de l'étude de la reproductibilité sur la solution fille à 0,5mg/L	19
24. Tableau 18 : Résultats de l'étude de la reproductibilité sur la solution fille à 5 mg/L.....	19
25. Tableau 19 : Résultats en mg/L de l'étude de la reproductibilité sur la solution fille à 5mg/L	20
26. Tableau 20: Résultats du test de pH.....	21

ANNEXES :

Annexe 1 : Résultats bruts issus de l'étude de la linéarité :

Concentrations calculées (X')						Moyenne	Ecart type
concentrations réels (X)	en mg/L	en mg/L	en mg/L	en mg/L	en mg/L		
0,5	0,41	0,37	0,43	0,45	0,47	0,43	0,03
1,5	1,30	1,54	1,55	1,57	1,61	1,51	0,11
3	3,17	3,09	3,16	3,19	3,17	3,16	0,03
5	4,68	4,86	4,99	5,03	5,01	4,91	0,13

Ecart type moyen 0,075

Annexe 2 : Résultats bruts issus de l'étude de la répétabilité

		Concentrations en mg/L							
		0,5				5			
Essais		R1	R2	Moyenne en mV	Moyenne en mg/L	R1	R2	Moyenne en mV	Moyenne en mg/L
potentiels mV	E1	282,6	282,0	282,3	1,16	226,7	224,0	225,4	4,76
	E2	284,0	280,5	282,3	1,16	223,9	222,4	223,2	4,90
	E3	280,3	280,4	280,4	1,28	222,7	222,2	222,4	4,95
	E4	282,4	280,3	281,4	1,21	222,7	223,8	223,3	4,90
	E5	283,5	282,5	283,0	1,11	223,5	220,7	222,1	4,95

Concentrations en mg/L	0,5	5
Moyenne générale en	1,18	4,90

mg/l		
Ecart type	0,05	0,07