



Licence Es-Sciences et Techniques (LST)

**TECHNIQUES D'ANALYSE CHIMIQUE ET
CONTROLE DE QUALITE
(TAGCQ)**

PROJET DE FIN D'ETUDES

**VALIDATION DE LA METHODE DE DOSAGE DE BORE
PAR SPECTROMETRIE D'ABSORPTION MOLECULAIRE**

Présenté par :

- ◆ AICHA TAZI

Encadré par :

- ◆ Mme. FOUZIA ANNOUH (ONEE)
- ◆ Pr. SAFIA SABIR (FST FES)

Soutenu Le 12 Juin 2014 devant le jury composé de:

- Pr. S. SABIR
- Pr. K. MOUGHAMIR
- Pr. A. KANDRI RODI

Stage effectué à l'ONEE-branche eau

Année Universitaire 2013 / 2014

DEDICACE

Je dédie ce travail à :

✚ *Mes très chers parents,*

Aucune dédicace aussi parfaite et douce soit-elle, ne saurait exprimer toute ma reconnaissance et tout l'amour que je vous porte.

En témoignage, je vous offre ce modeste travail qui représente le fruit de votre soutien moral et matériel, vos sacrifices, et vos encouragements.

Jamais il n'aurait vu le jour sans les conseils que vous avez consentis pour mon éducation et mon bien être.

Que Dieu vous protège et vous accorde une longue vie pleine de santé et de bonheur !

✚ *Mes chères frères et sœurs,*

Que vous acceptiez ici l'hommage de ma gratitude, qui, si grande qu'elle puisse être, ne sera jamais à la hauteur de votre tendresse et votre dévouement.

Puisse Dieu, le tout puissant nous unir pour toute la vie.

✚ *Toute ma famille,*

Aucun de mes mots ne saurait exprimer mes gratitudes et mes respects.

✚ *Mes professeurs,*

Mes professeurs que je remercie bien infiniment pour tous les efforts qu'ils ont fournis pour me former.

Que dieu vous préserve tous et vous procure sagesse et bonheur.

✚ *Mes meilleures amies,*

Pour les moments agréables et l'entraide qui a régné entre nous.



Remerciement

Je tiens à présenter mes sincères remerciements à la direction de l'ONEE, pour sa sensibilisation vis-à-vis des étudiants, en leurs accordant des stages.

Mes remerciements chaleureux s'adressent également à Mme ANOUH FOUZIA, ingénieur de laboratoire à l'unité de production Sebou, pour son encadrement, son soutien scientifique et morale et tous ses conseils judicieux qu'elle m'a prodigués.

L'expression de mon profond respect à mon encadrante Mme SABIR SAFIA d'avoir accepté de m'encadrer et de me suivre rigoureusement durant la préparation de ce travail. Je suis très reconnaissante pour ses efforts, ses compétences, sa disponibilité en cas de question et /ou de problèmes lors de la mise au point de mon projet.

Je présente mes sincères remerciements à Mr. KANDRI RODI, responsable de la filière TACQ et à tous mes enseignants de la FST de Fès pour leurs aides et leurs efforts.

Mes vifs remerciements à l'ensemble du personnel du laboratoire de l'office national de l'eau et l'électricité, branche eau, qui ont mis à ma disposition tous les moyens pour faciliter la réalisation de ce travail.

Ainsi mes gratitudes aux membres de jury : Pr.A.KANDRI RODI et Pr.K.MOUGHAMIR, pour l'honneur qu'ils m'ont accordé, en acceptant d'évaluer et de juger ce travail.

En fin, un grand merci à toute personne contribuant de près ou de loin à la réalisation du présent rapport.



Sommaire

| | |
|--|---|
| <u>INTRODUCTION GENERALE</u> | 1 |
| <u>PREMIERE PARTIE : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE</u> | |
| <u>I-Présentation de l'ONNEE</u> | 2 |
| 1-Historique..... | 2 |
| 2-Missions..... | 2 |
| 3-Les directions régionales de l'ONNEE..... | 2 |
| 4-La direction régionale du centre nord Fès (DR5)..... | 3 |
| 5-Les stations d'Oued Sebou..... | 3 |
| 6-Le laboratoire régional de Fès | 4 |
| <u>II-Différentes types d'eau</u> | 4 |
| 1-L'eau de surface..... | 4 |
| 2-L'eau souterraine..... | 4 |
| 3-L'eau météorique..... | 5 |
| 4-L'eau potable..... | 5 |
| 5-L'eau traitée..... | 5 |
| <u>III-Les étapes de prétraitement et de traitement de l'eau à la station</u> | 6 |
| 1-Prétraitement..... | 6 |
| a-Dégrillage..... | 6 |
| b-Relevage..... | 6 |
| c-Dessablage..... | 6 |
| d- Dégraissage..... | 7 |
| 2-Traitement..... | 7 |
| a-Pré-chloration..... | 7 |
| b-Coagulation-floculation..... | 7 |
| c-Décantation..... | 8 |
| d-Filtration..... | 8 |
| e-Désinfection..... | 8 |

| | |
|---|----|
| <u>IV-Généralités sur le bore</u> | 8 |
| 1-Effet du bore sur la santé..... | 8 |
| 2-Effet du bore sur l'environnement..... | 9 |
| <u>V-La spectrophotométrie d'absorption moléculaire</u> | 9 |
| 1-Définition..... | 9 |
| 2-Principe de la loi d'absorption de la lumière –loi de Beer –Lambert..... | 10 |
| 3-Spectrophotomètre..... | 11 |
| <u>VI-Validation de la méthode de dosage bore</u> | 11 |
| 1-Définition de la validation..... | 11 |
| 2-Intérêt et démarche de la validation dans un laboratoire d'analyse..... | 11 |
| 3-Critères de validation..... | 12 |
| a-Domaine d'application de la méthode..... | 12 |
| b-Linéarité..... | 12 |
| c-Sensibilité..... | 13 |
| d-Limite de détection d'une méthode..... | 13 |
| e-Limite de quantification d'une méthode..... | 14 |
| f-Fidélité..... | 14 |
| g-Justesse..... | 16 |
| h-Pourcentage de récupération..... | 16 |
| <u>VII- Carte de contrôle</u> | 17 |
| <u>DEUXIEMES PARTIE : ETUDE PRATIQUE</u> | |
| <u>I-Méthode de détermination du bore dans l'eau traitée par la spectrométrie d'absorption moléculaire</u> | 18 |
| 1-Principe..... | 18 |
| 2-Appareillage et matériel..... | 18 |
| 3-Réactifs..... | 18 |
| 4-Mode opératoire..... | 18 |
| a-Préparation des solutions..... | 18 |
| b-Dosage..... | 19 |
| 5-Etablissement de la courbe d'étalonnage..... | 20 |
| <u>II-La validation de la méthode du dosage de bore</u> | 21 |
| 1-Le domaine d'application..... | 21 |
| 2-Linéarité..... | 21 |

| | |
|--|----|
| 3-Sensibilité..... | 21 |
| 4-Limite de détection et limite de quantification..... | 22 |
| 5-Fidélité..... | 23 |
| a- Réplicabilité..... | 23 |
| b-Répétabilité..... | 24 |
| 6-Justesse..... | 25 |
| 7-Pourcentage de récupération..... | 27 |
| <u>III-Carte de contrôle</u> | 27 |
| <u>CONCLUSION GENERALE</u> | 30 |
| <u>Annexe n°: 1</u> | |
| <u>Annexe n°: 2</u> | |
| <u>Annexe n°: 3</u> | |
| <u>Références bibliographiques</u> | |



Introduction générale

L'eau n'est pas tout à fait qu'un bien du ciel, c'est une source naturelle et vitale, aux caractéristiques physicochimiques et biologiques complexes. Elle est non seulement une matière indispensable à l'humanité, mais également un facteur de base pour le développement socio-économique des sociétés.

Par ailleurs, le problème de l'eau n'est pas seulement une question de quantité mais aussi de qualité. En effet, la pollution est un phénomène qui prend des dimensions de surcroît alarmantes menaçant les ressources en eau dans la quasi-totalité des pays. Le cas de l'Oued Sebou, en aval de la ville de Fès, reste un exemple frappant et inquiétant, car son état de pollution a atteint un niveau nécessitant des actions concrètes immédiates.

Dans cet esprit, vient mon stage au sein de L'ONEE qui est l'acteur principal de cette ressource au Maroc. Cet office s'engage à réaliser les projets d'alimentation en eau potable, c'est pour cette raison qu'il adopte la validation des méthodes d'analyses.

Dans ce cadre, mon sujet de stage repose sur la validation de la méthode de dosage de bore dans l'eau traitée par la spectrométrie d'absorption moléculaire.

Le présent rapport est composé de deux parties :

- ❖ La première partie est réservée à la présentation de la société et à l'étude bibliographique.
- ❖ La deuxième partie sera consacrée au mode opératoire et à la validation de la méthode de dosage de bore dans l'eau traitée par la spectrométrie d'absorption moléculaire.

I-Présentation de l'ONEE:

1-Historique:

Créé en 1929 par Dahir sous le nom de REIP (Régie d'Exploitation Installation et Planification), puis REP (Régie d'exploitation et planification), ensuite ONEP (l'Office National de l'Eau potable) en 1972 et finalement l'ONEE (Office National de l'Electricité et d'Eau Potable) en 2012.

L'Office National d'électricité et d'Eau potable est un [établissement public marocain](#), à caractère industriel et commercial doté de la personnalité civile et de l'autonomie financière.

C'est un acteur principal dans le secteur de l'eau potable et de l'assainissement au Maroc, il assure l'essentiel de la gestion de la ressource en eau potable et de sa production à l'ensemble de la population.

2-Missions :

Le Dahir n° : 172103 d'avril 1972, a déterminé que les principales missions de l'ONEE sont les suivantes:

- **Planifier** : l'approvisionnement en eau potable au Maroc et la programmation des projets.
- **Etudier**: l'alimentation en eau potable et assurer l'exécution des travaux des unités de production et de distribution.
- **Gérer** : la production d'eau potable et assurer la distribution pour le compte des communes qui le souhaitent.
- **Contrôler** : la qualité des eaux produites et distribuées et la pollution des eaux susceptibles d'être utilisées pour l'alimentation humaine.
- **Assister** : en matière de surveillance de la qualité de l'eau.
- **Participer** : aux études, en liaison avec les ministères intéressés, des projets de textes législatifs et réglementaires nécessaires à l'accomplissement de sa mission.

3-Les directions régionales de l'ONEE:

L'ONEE prend en charge l'amélioration de la qualité de l'eau, de ce fait il s'organise en 8 directions régionales (DR) qui sont toutes contrôlées par une direction centrale à Rabat. Ces huit DR sont :

- **DR1** : du Sud Agadir.
- **DR2** : du Tensift Marrakech.

- **DR3** : du Centre Khouribga.
- **DR4** : du CENTRE Kenitra.
- **DR5** : du Centre Nord Fès.
- **DR6** : de l'oriental Oujda.
- **DR7** : du Centre Sud Meknès.
- **DR8** : des Provinces Sahariennes.

4-La Direction régionale du Centre Nord Fès(DR5) :

La Direction régionale du centre nord Fès a été créée en Juillet 1979. Elle a comme objectif l'approvisionnement en eau potable des provinces dépendantes de son territoire, ces directions provinciales sont trois :

- **Direction provinciale d'Al-Hoceima.**
- **Direction Provinciale de Taounate.**
- **Direction provinciale de Taza.**

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

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

- ✚ **Ressources souterraines** : principalement les forages situés dans la plaine du saïs.
- ✚ **Ressources superficielles** : les eaux d'Oued Sebou.

5-Les stations d'Oued Sebou :

Il y a deux stations :

- ❖ **La station de prétraitement** : située à Sebou, son rôle est d'extraire l'eau brute, de baisser le taux de matière en suspension jusqu'à une valeur inférieure à 2g/l et de la transporter jusqu'à la station de traitement.
- ❖ **La station de traitement** : Ain Noukbi édifée en 1987, cette dernière assure :
 - ✚ Le traitement des eaux reçues de la station de prétraitement en une série d'étape.
 - ✚ Le contrôle de qualité des eaux traitées.
 - ✚ Le stockage des eaux dans le réservoir BAB HAMERA.

6-Laboratoire régional de Fès :

Le laboratoire régional de Fès situé à la station Ain Noukbi procède, dans le cadre du contrôle de qualité des eaux potables, aux analyses bactériologiques et un nombre réduit des analyses physico-chimiques.

En plus de ces analyses normalisées par la norme marocaine, le laboratoire assure :

- ✚ La surveillance du réseau d'alimentation en eau potable.
- ✚ Le contrôle opérationnel de la qualité des eaux aux niveaux de différentes étapes du traitement.
- ✚ L'évaluation des performances et le bon fonctionnement de la station tout en garantissant la conformité de la qualité des eaux produites.
- ✚ Le contrôle des réactifs de traitement.
- ✚ L'optimisation du rendement hydraulique de la station.

II-Différentes types d'eau :

L'eau est un élément primordial pour la vie sur la planète. D'une part, elle constitue un écosystème important dans les océans, les lacs et les rivières, milieu de vie d'innombrables espèces. D'autre part, elle est une ressource vitale pour toute vie sur la planète. C'est dans l'eau que la vie s'est développée, il y a environ 3 milliards d'années.

1-L'eau de surface :

L'eau de surface désigne l'eau qui s'écoule ou qui stagne à la surface de l'écorce terrestre. Dans une zone donnée, il s'agit pour l'essentiel des cours d'eau, des océans, des lacs et des eaux de ruissellement qui s'y trouvent.

Cette eau de surface est naturellement alimentée par les précipitations et naturellement perdues par l'évaporation et l'infiltration souterraine dans le sol.

Sa température varie en fonction du climat et de ses saisons. Ses matières en suspension sont variables selon la pluviométrie, la nature et le relief des terres à son voisinage. Sa composition en sels minéraux est variable en fonction du terrain et des rejets, elle retient peu les nitrates. Une eau de surface est ordinairement riche en oxygène et pauvre en dioxyde de carbone.

2-L'eau souterraine :

Elle désigne l'eau se trouvant sous la surface du sol en contact direct avec le sol ou le sous-sol, dans une zone saturée.

Elle est naturellement alimentée par la surface, grâce aux précipitations, aux cours d'eau et aux infiltrations d'eaux provenant des rivières.

L'eau souterraine est un réservoir naturel, à long terme, pour le cycle de l'eau comparé aux réservoirs naturels qui sont l'atmosphère ou l'eau de surface.

Les eaux souterraines sont normalement bien protégées par le sol et de ce fait, rarement polluées par les activités humaines, alors il n'y a pas des matières en suspension mais certaines eaux souterraines peuvent être naturellement impropres à la consommation humaine du fait d'un contact prolongé avec des minéraux et des conditions physico-chimiques particulières, notamment en absence d'oxygène. Des minéraux peuvent se dissoudre et libérer des éléments en quantités trop importantes ainsi ces eaux sont caractérisées par leur conductivité élevée.

3-L'eau météorique :

L'eau météorique est l'eau provenant des précipitations atmosphériques et qui ne s'est pas encore chargée de substances solubles provenant de la terre.

Ces eaux contiennent à l'état dissous des gaz de l'atmosphère (N_2 , O_2 et surtout CO_2) mais aussi, en faible quantité, les différentes combinaisons chimiques rencontrées dans l'atmosphère (H_2SO_4 , $NaCl$ au voisinage des côtes, sels de Ca et Mg , PO_4 , etc.) et une multitude de poussières organiques voire des microorganismes. Ces éléments ont des origines naturelles ou humaines. La qualité de l'eau de pluie reflète ainsi la qualité de l'air.

4-L'eau potable :

Une eau potable est une eau qui peut être consommée sans danger pour la santé. Cette eau doit répondre à des critères de qualité qui sont fixés par la loi et définit selon des critères du code de la santé publique, à savoir des critères organoleptiques qui regroupent la couleur, l'odeur, la saveur et la turbidité (eau trouble ou non) mais également des paramètres physiques et chimiques comme sa température, son pH. Enfin, on vérifie qu'elle

comprend des substances naturelles et non dangereuses (ou du moins dans des concentrations non dangereuses) pour l'organisme : pas de toxique, pas de bactérie ou de virus et pas de pesticide par exemple.

5-L'eau traitée :

Elle provient des ressources souterraines et / ou superficielles et subit un certain nombre de traitements, avant sa livraison au robinet du consommateur. Ces traitements sont variables, en fonction de sa qualité originelle et des terrains traversés (calcium, sodium, potassium,

magnésium, bicarbonates, sulfates, chlorures...) ainsi cette eau sera donc potable et répond aux critères de qualités en vigueur.

III-Les étapes de prétraitement et de traitement de l'eau à la station:

L'eau doit subir de nombreux traitements avant de parvenir jusqu'au robinet du consommateur pour satisfaire aux critères de potabilité. Ces traitements diffèrent selon la qualité de l'eau à traiter :

- ✚ Si le taux des matières en suspension est supérieur à 2g/l d'eau alors l'eau nécessite un prétraitement puis un traitement.
- ✚ Si le taux des matières en suspension est inférieur à 2g/l d'eau alors seul le traitement est suffisant.

1-Prétraitement :

Les prétraitements ont pour objectif d'éliminer les éléments les plus grossiers, qui sont susceptibles de gêner les traitements ultérieurs et d'endommager les équipements. Il s'agit des déchets volumineux (dégrillage), des sables et graviers (dessablage), et des graisses et huiles (dégraissage et déshuilage), sans oublier de diminuer la concentration des matières en suspension à une valeur inférieure à 2 g/l d'eau. Cependant plusieurs opérations peuvent être nécessaires, parmi lesquelles :

a-Dégrillage :

Au cours du dégrillage, l'eau passe au travers d'une grille dont les barreaux, plus ou moins espacés, retiennent les matières les plus volumineuses insolubles comme les branches d'arbres, les bouteilles de plastiques,...Ainsi, on protège les ouvrages aval contre l'arrivée de gros objets susceptibles de provoquer des bouchages dans les canalisations de liaison et les différentes unités des installations.

b-Relevage :

Cette phase consiste à pomper l'eau vers les déssableurs à l'aide de 3 vis d'Archimède.

c-Dessablage :

Le dessablage débarrasse les eaux brutes des sables et les particules minérales plus ou moins fines par sédimentation. En effet, l'écoulement de l'eau à une vitesse réduite dans un bassin appelé " déssableur " entraîne leur dépôt au fond de l'ouvrage. Ces particules sont

ensuite aspirées par une pompe. Les sables récupérés sont essorés, puis lavés avant d'être soit envoyés en décharge, soit réutilisés, selon la qualité du lavage.

d- Dégraissage :

Le dégraissage vise à éliminer la présence de graisses dans les eaux usées. Le dégraissage s'effectue par flottation. L'injection d'air au fond de l'ouvrage permet la remontée en surface des corps gras. Les graisses sont raclées à la surface, puis stockées avant d'être éliminées (mise en décharge ou incinération).

2-Traitement :

Après la diminution du taux des matières en suspension dans l'eau à un niveau acceptable, on recourt à la phase de traitement qui comprend 5 étapes :

a-Pré-chloration :

Si les eaux à traiter contiennent beaucoup de matières organiques, ou encore de l'ammoniaque, du fer ou du manganèse (les matières minérales), une étape d'oxydation préalable est nécessaire. On utilise pour cela un oxydant comme le chlore qui doit être utilisée à une dose optimale. Un autre avantage principal de la chloration est son efficacité contre les virus et les bactéries, cependant il ne peut pas éliminer tous les microbes.

b-Coagulation-Floculation :

Dans un premier temps, la coagulation, par un ajout de sels métalliques (généralement de fer ou d'aluminium), permet de supprimer les répulsions intercolloïdales : les cations métalliques (Al^{3+} et Fe^{3+}) se lient aux colloïdes et les neutralisent. Les particules colloïdales peuvent désormais se rencontrer.

Dans un second temps, la floculation permet de s'attaquer au problème du faible diamètre des colloïdes. Le véritable souci est en fait le poids, qui ne permet pas une sédimentation naturelle et exploitable dans le cadre d'un traitement. La solution exploitée par la floculation est de provoquer, grâce à l'ajout de floculant, une agglomération des particules colloïdales. Par la suite, cet agglomérat de colloïdes appelé floc dispose d'une masse suffisante pour pouvoir se décanter. Le floculant ajouté est généralement un polymère, qu'il soit organique ou naturel, qui va jouer le rôle de colle entre les colloïdes.

c-Décantation :

La décantation permet l'élimination des particules en suspension et les colloïdes rassemblés en floc. Là, sous l'effet de leur poids, les particules gravitent vers le fond du décanteur où elles se déposent, ces dernières seront éliminées périodiquement.

d-Filtration :

L'eau décantée est ensuite filtrée à travers une ou plusieurs couches d'un substrat granulaire, généralement le sable, qui retient les particules résiduelles, les plus fines restantes non éliminées par la décantation. Régulièrement, on procède au lavage des filtres de façon à assurer en tout temps la qualité de l'eau.

e-Désinfection :

En fin de traitement, la désinfection permet l'élimination des micro-organismes pathogènes (bactéries et virus). On utilise pour cela soit un désinfectant chimique comme le chlore, soit des rayonnements ultraviolets. Le chlore est l'agent de désinfection utilisé à la station de traitement.

IV-Généralités sur le bore :

Le bore est un élément naturel présent un peu partout dans l'environnement, particulièrement dans les mers et les océans à une concentration qui se situe entre 4 et 5 mg/l. Il est donc impératif de l'éliminer avant d'envisager cette eau pour la consommation humaine car l'O.M.S. préconise des teneurs maximales en bore dans les eaux potables de 0,3 mg/l.

Le bore (B) n'existe pas dans la nature à l'état pur. La principale forme sous laquelle se présente le bore dans l'eau est l'acide borique (H_3BO_3), ce dernier est employé dans la préparation des désinfectants et des médicaments, il sert aussi comme antioxydant lors des travaux de soudage. De plus, il est utilisé comme insecticide, agent antimicrobien, et très souvent comme nettoyant.

1-Effet du bore sur la santé :

L'homme est exposé au bore à travers les aliments, l'eau de boisson et certains autres produits comme les cosmétiques. Mais en moyenne, plus de la moitié de l'exposition totale au bore provient de l'alimentation.

Les risques pour la santé associés au bore dépendent du niveau d'exposition. Quand l'homme consomme de grandes quantités de nourriture contenant du bore (supérieure à

0,3 mg/l en moyenne mondiale), la concentration en bore dans son organisme peut augmenter et donc provoquer des risques dangereux pour la santé.

Alors Une fois inhalé ou absorbé, le bore se répand à travers tout le corps. Ainsi, il peut infecter l'estomac, le foie, les reins et le cerveau et une partie est incorporée dans les os. Le bore dans les os prend plus de temps à être éliminé et peut donc éventuellement entraîner la mort. Lorsqu'on est exposé à de petites quantités de bore, on peut avoir des irritations des voies respiratoires supérieures ou des yeux.

2-Effet du bore sur l'environnement :

Le bore est présent naturellement dans l'environnement: air, eau et sol. On peut aussi le trouver en très petites quantités dans les eaux souterraines. La production de verre, la combustion du charbon, la fonte du cuivre et l'addition de fertilisant agricole augmente la présence de bore dans l'environnement.

Les plantes absorbent le bore du sol et grâce aux animaux se nourrissant de plantes, il peut ainsi s'introduire dans la chaîne alimentaire. On a trouvé du bore dans des tissus animaux, mais il ne s'accumule pas en général. Une concentration en bore inférieure à 1 mg/l est essentielle pour le développement des plantes, mais de

plus hautes concentrations peuvent causer des problèmes pour les plantes sensibles. La plupart des plantes montrent des problèmes de toxicité lorsque la concentration en bore dépasse les 2 mg/l.

Quand les animaux sont exposés au bore pendant la grossesse, les petits peuvent souffrir de malformations ou de développement tardifs. De plus les animaux peuvent avoir d'irritations nasales lorsqu'ils respirent le bore.

V-La spectrophotométrie d'absorption moléculaire :

1-Définition:

La spectrophotométrie est fondée sur l'étude des changements d'absorption des radiations lumineuses de longueur d'onde et fréquence déterminées par un milieu, généralement de la solution, en fonction de la variation de la concentration d'un constituant.

Elle permet l'étude de solutions colorées dans l'infrarouge, dans le visible et dans l'ultra violet.

Plus la solution est concentrée, plus elle absorbe la lumière dans les limites de proportionnalités énoncées par la loi de Beer- Lambert qui s'applique pour des radiations monochromatiques.

2-Principe de la loi d'absorption de la lumière –loi de Beer –Lambert :

Soit une lumière monochromatique traversant une solution absorbante de concentration C contenue dans une cuve d'épaisseur l .

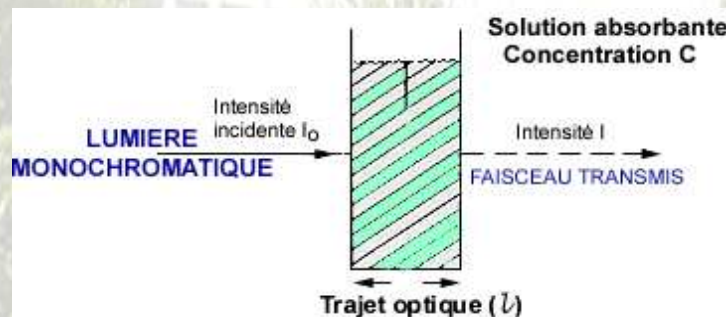


Figure 1 : Schéma d'une cellule d'absorption

Une partie de ce rayonnement est absorbée par l'échantillon et une autre partie sera transmise, alors l'intensité de la lumière incidente I_0 est supérieure à l'intensité de la lumière transmise I ($I < I_0$). On définit l'absorbance, qui a une valeur positive, comme :

$$A = \ln\left(\frac{I_0}{I}\right)$$

On parle aussi de transmittance définie par la relation :

$$T = \frac{I}{I_0}$$

C'est-à-dire : $A = -\ln(T)$.

Plus un composé est absorbant, plus la transmittance est faible et plus l'absorbance est élevée.

La relation de Beer-Lambert, décrit qu'à une longueur d'onde donnée, l'absorbance d'une solution est proportionnelle à sa concentration C et à la longueur du trajet optique l :

$$A = -\ln \frac{I}{I_0} = \epsilon * l * C$$

I : L'intensité de lumière transmise.

I₀ : L'intensité de lumière incidente.

A : L'absorbance à une longueur d'onde.

ε: Le coefficient d'extinction molaire (*l/mol.cm*) c'est la capacité de cette solution à absorber la lumière, à la longueur d'onde.

l: longueur du trajet optique dans la solution traversée, elle correspond à l'épaisseur de la cuve utilisée (cm).

C : la concentration molaire de la solution (*mol/l*).

La spectrophotométrie dans le visible est basée sur l'utilisation d'un spectrophotomètre qui doit être préalablement étalonné (par des solutions ayant la même concentration étudiée) sur la longueur d'onde d'absorption de la substance à étudier.

3-Le spectrophotomètre :

Le spectrophotomètre mesure l'absorbance d'une solution à une longueur d'onde donnée. Un dispositif monochromateur permet de générer à partir d'une source de lumière visible, une lumière monochromatique, dont la longueur d'onde est choisie par l'utilisateur.

La lumière monochromatique incidente d'intensité **I₀** traverse une cuve contenant la solution étudiée, et l'appareil mesure l'intensité **I** de la lumière transmise.

La valeur affichée par le spectrophotomètre est l'absorbance à la longueur d'onde étudiée, ainsi on détermine la concentration de cette solution par le spectre d'étalonnage.

VI-Validation de la méthode de bore :

1-Définition de la validation :

Selon la norme **ISO 17025**, la validation se définit comme : « la confirmation par examen et l'apport de preuves objectives du fait que les prescriptions particulières en vue d'une utilisation prévue déterminée sont remplies ».

Selon la **FDA** (administration des aliments et des médicaments) : « valider une méthode, consiste à démontrer, avec un degré de confiance élevé et sous une forme documentée, que la méthode permet d'obtenir un résultat analytique qui atteint les spécifications définies à l'avance ».

Selon la norme **Afnor**, le processus de la validation est défini comme : « l'action de confirmer par examen et apport de preuves tangibles obtenues par des études statistiques intra et/ ou inter laboratoires que les exigences particulières pour un usage spécifique prévu de la méthode d'analyse sont satisfaites ».

2-Intérêt et démarche de la validation dans un laboratoire d'analyse :

La validation d'une méthode d'analyse fait partie des exigences essentielles du système d'assurance qualité dans le domaine de la chimie analytique, donc l'objectif de la validation est de garantir au laboratoire

que chaque mesure réalisées ultérieurement, une fois la méthode est validée, sera suffisamment proche de la vraie valeur inconnue de l'échantillon ou du moins

comprise dans une limite acceptable, ainsi la procédure analytique correspond à l'usage pour lequel elle est prévue.

D'ailleurs, tous les référentiel suivis par les laboratoires affirment que : « Toute méthode doit être validée avant d'être utilisée ».

La détermination de la performance d'une méthode est réalisée par l'utilisation de l'une ou de la combinaison des techniques suivantes :

- ✚ Etalonnage à l'aide d'étalons de référence ou des matériaux de référence.
- ✚ Comparaison des résultats obtenus avec d'autres méthodes.
- ✚ Comparaison entre laboratoires.
- ✚ Evaluation systématique des facteurs influençant le résultat.
- ✚ Evaluation de l'incertitude des résultats sur la base d'une connaissance scientifique des principes théoriques de la méthode et d'une expérience pratique.
- ✚ Evaluation des critères de performances de la méthode.

3-Critères de validation :

La validation d'une méthode d'analyse entraîne la détermination de plusieurs paramètres:

Domaine d'application – linéarité – sensibilité – limite de détection - limite de quantification – justesse – fidélité et le pourcentage de récupération.

a-Domaine d'application de la méthode :

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

b-Linéarité :

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.

Les limites de linéarité sont les limites expérimentales de concentration, entre lesquelles un modèle d'étalonnage linéaire peut être appliqué avec un niveau de confiance. La qualité de l'étalonnage est vérifiée par le calcul du coefficient de corrélation de la courbe d'étalonnage, qui doit être supérieur à 0,995 pour respecter le critère de la limite de linéarité.

c-Sensibilité :

Dans un intervalle de linéarité, c'est le rapport de la variation de la réponse instrumentale sur la variation correspondante de la concentration en élément à doser. Elle est exprimée par la pente d'étalonnage.

Sensibilité = pente de la courbe d'étalonnage

d-Limite de détection d'une méthode:

La plus petite concentration d'une substance à examiner dans un échantillon pouvant être détectée à l'aide d'une méthode d'analyse, mais non quantifiée comme une valeur exacte.

Elle est équivalente à 3 fois l'écart type S calculée à partir d'au moins 10 mesures effectuées sur des solutions témoins ou des étalons ayant une concentration aussi près que possible de la limite de détection et elle est vérifiée en calculant le ratio :

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

Où:

LDM : limite de détection d'une méthode.

S : écart type d'échantillon (pour le nombre d'échantillon : $n < 20$) qui permet de mesurer la dispersion des résultats autour de la moyenne pour un nombre limité d'échantillons, son expression est la suivante :

$$S = \sqrt{\frac{\sum x_i^2 - \frac{(\sum x_i)^2}{n}}{n - 1}}$$

x_i : mesure effectuée sur un échantillon (dans ce cas x_i correspond à la concentration).

✚ Définition de la moyenne arithmétique d'une série de mesure \bar{x} :

Dans le cas où une analyse sur un échantillon est répétée n fois, la valeur moyenne de ces mesures est un nombre important. Elle se calcule en divisant la somme des valeurs trouvées par les mesures sur le nombre d'essais :

$$\bar{x} = \frac{\sum x_i}{n}$$

✚ Méthode de calcul du ratio de conformité (R) :

Le calcul du ratio de conformité nous permet de déterminer la validité d'une démarche pour l'établissement d'une limite de détection. En général, si le résultat du calcul pour un ratio R qui sert à l'établissement d'une limite de détection n'est pas supérieur à 4, il faut recommencer la procédure d'établissement de la limite de détection avec un échantillon qui a une concentration plus haute.

Il se calcule comme suit :

$$R = \frac{\bar{x}}{\text{LDM}}$$

➤ Interprétation de la valeur du ratio de conformité (R) :

Si $4 < R < 10$: La concentration utilisée est adéquate.

Si $R < 4$: La limite réelle de détection de la méthode est plus élevée que la limite de détection estimée lors des essais. Il faut reprendre les essais en révisant la limite de détection estimée et la concentration de l'échantillon utilisé.

Si $R > 10$: La limite réelle de détection de la méthode est plus basse que la limite de détection estimée lors des essais.

e-Limite de quantification d'une méthode :

C'est la concentration minimale d'un analyte dans un échantillon donné qui peut être quantifiée à l'aide d'une méthode d'analyse avec une fiabilité définie. Elle est équivalente à 10 fois l'écart type S calculée à partir d'au moins 10 mesures effectuées sur des solutions témoins ou des étalons ayant une concentration aussi près que possible de la limite de quantification prévue.

$$LQM=10*S$$

Où :

LQM : limite de détection d'une méthode.

Elle est vérifiée en calculant le coefficient de variation (CV) par l'expression suivante :

$$CV = \frac{S}{\bar{x}} * 100$$

Fidélité :

C'est l'étroitesse d'accord entre les résultats obtenus, en appliquant le procédé expérimental à plusieurs reprises, dans des conditions déterminées. Selon les conditions d'exécution de l'essai, cette caractéristique s'exprime sous forme de réplicabilité, ou de répétabilité pour une méthode donnée :

La réplicabilité :

Selon la norme ISO 5725/86 : c'est l'étroitesse de l'accord entre les résultats d'analyse individuels successifs obtenus sur le même échantillon soumis à l'essai dans le même laboratoire, exécuté par le même analyste avec le même appareil pendant le même jour.

La répétabilité :

C'est l'étroitesse de l'accord entre les résultats individuels obtenus sur le même échantillon soumis à l'essai dans le même laboratoire et dont au moins l'un des éléments suivants est différent : l'analyste, l'appareil ou bien le jour.

Limite de confiance :

Pour être confiant que la moyenne déterminée d'une série de mesures est la vraie, des limites de confiance doivent être fixées et ce, en relation avec le degré de confiance que l'analyste souhaite avoir pour son analyse.

La limite de confiance est l'intervalle autour de la moyenne qui contient probablement la vraie moyenne. Le niveau ou le degré de confiance est la probabilité (en%) pour que la moyenne apparaisse dans un intervalle donné.

Pour déterminer l'intervalle de confiance d'une série de mesures à un niveau de confiance désiré, la méthode la plus appropriée statistiquement est la méthode dite « Student's t », il s'exprime par la formule suivante:

$$\bar{x} \pm \frac{t * S}{\sqrt{n}}$$

La valeur de t (constante dépendant du degré de confiance désiré) est choisi en se référant à une table statistique de la distribution de « Student's t ». Le niveau de confiance habituellement retenu est de 95 %.

Les deux termes précédents se rapportant à la fidélité sont vérifiés en calculant le coefficient de variation (CV).

❖ **Test Q :**

Pour les expériences de chimie analytique, une méthode simple nommée « test Q » permet de savoir si une valeur, soupçonnée d'être écartée par rapport aux autres de la série, mérite le rejet ou la conservation.

Dans ce test, la valeur de Q calculée et comparée à des valeurs de Q_{th} relatives à un certain degré de confiance. Si Q_{cal} est plus grande que Q_{th} , la valeur suspecte est rejetée, si par contre Q_{cal} est inférieure à Q_{th} cette valeur sera conservée. Q_{cal} est calculée à partir de la relation :

$$Q_{cal} = \frac{Gsp}{Segment}$$

Gsp : c'est la différence entre la valeur suspecte et la valeur la plus proche d'elle.

Segment : c'est la différence entre la plus grande et la plus petite valeur de la série de mesures.

g-Justesse:

C'est l'écart de l'accord entre la valeur certifiée par un organisme reconnu et le résultat moyen qui serait obtenu en appliquant le procédé expérimental plusieurs fois. Elle s'exprime par la formule suivante :

$$\text{Justesse (\%)} = 100 - |\text{erreur relative (\%)}|$$

$$\text{Erreur relative (\%)} = \frac{|V_c - V_o|}{V_c} * 100$$

Où :

V_o : Moyenne des valeurs obtenues.

V_c : Valeur certifiée.

La figure suivante illustre la fidélité et la justesse :

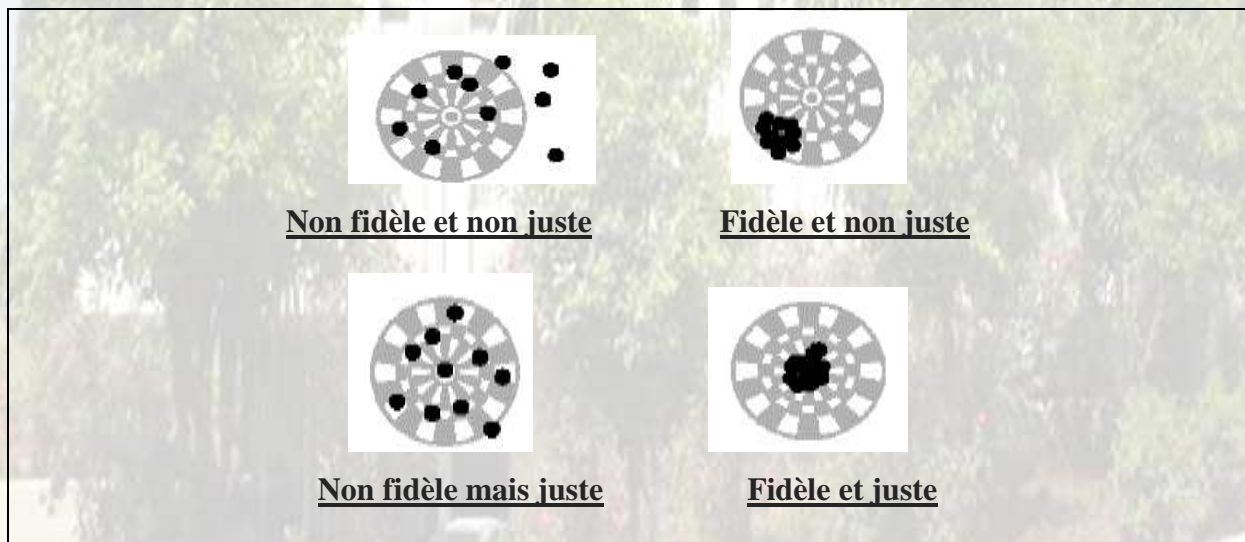


Figure 2 : Représentation de la fidélité et de justesse

h-Pourcentage de récupération :

Le pourcentage de récupération permet d'identifier, pour un échantillon donné ou un type de matrice donné et à un niveau de concentration donné, la présence d'interférence potentielle lors du processus d'analyse.

Le taux de récupération correspond à la différence (en pourcentage) entre la concentration mesurée d'un échantillon fortifié et la concentration mesurée du même échantillon non fortifié, divisée par la concentration de la substance ajoutée. Son expression est la suivante :

$$\text{Récupération (\%)} = \frac{C_f - C}{C_a} * 100$$

Où :

C_f : Concentration mesurée d'un échantillon fortifié.

C : Concentration mesurée d'un échantillon non fortifié.

C_a : Concentration de la substance ajoutée.

VII-carte de contrôle:

Il est très important que tous les processus de mesure soient sous contrôle statistique. Ceci permet à l'analyste d'avoir une certaine assurance sur la fiabilité des résultats. Une méthode simple et rapide permet de vérifier si un procédé est sous contrôle statistique. Elle consiste à reproduire ce qu'on appelle la carte de contrôle.

Une carte de contrôle est obtenue en portant sur un graphique les résultats des analyses sur l'axe des Y et le temps (habituellement les jours) sur l'axe des X. Sur ce même graphique, on trace 5 droites horizontales. Les deux premières à $\bar{X} \pm 2 S$, seront prises comme les limites d'avertissement ($\bar{X} + 2 S$ la limite d'avertissement supérieure et $\bar{X} - 2S$ la limite d'avertissement inférieure), les deux autres à $\bar{X} \pm 3 S$, représentent les deux limites d'action (inférieure et supérieure) et le dernier correspond à la valeur vraie.

Tout résultat d'analyse ou de mesure se situant entre les limites d'avertissement et les limites d'action doit être une source d'inquiétude (si la fréquence est 1 tous les 20 c'est naturel).

Tout résultat d'analyse ou de mesure se situant à l'extérieure des deux limites d'action doit nécessiter une action au moins que la fréquence de production ne dépasse pas 3 pour 1000 (3 pour 1000 c'est naturel).

I-La méthode de détermination du bore dans l'eau traitée par la spectrométrie d'absorption moléculaire :

1-Principe :

En milieu tamponné, le bore donne avec l'Azomethine H, un complexe jaune caractéristique, dont l'intensité est mesurée au spectrophotomètre à la longueur d'onde de 420 nm avec une cuve de trajet optique de 10 mm.

2-Appareillage et matériel :

- Matériel courant de laboratoire.
- Spectrophotomètre d'absorption moléculaire.
- Cuves en quartz de 10mm et de 20 mm de profondeur.
- Balance et agitateur.

3-Réactifs:

- Solution d'azomethine.
- Solution tampon.
- Solution étalon de bore.

4-Mode opératoires :

a-Préparation des solutions :

- ✚ La solution d'azomethine :

Dissoudre 0,5 g de l'azomethine H ($C_{17}H_2NaO_8S_2$) dans environ 25 ml d'eau distillée puis ajouter 1 g d'acide ascorbique ($C_8H_8O_6$). Mélanger avec un agitateur et ajuster à 50 ml dans une fiole jaugée avec de l'eau distillée. Cette solution se conserve une journée.

✚ **La solution tampon :**

Dissoudre 125 g d'acétate d'ammonium ($C_2H_3O_2NH_4$) dans environ 25 ml d'eau distillée. Ajouter 62,5 ml d'acide acétique 99% ($C_2H_4O_2$) puis 3,5 g d'EDTA. Mélanger avec un agitateur et ajuster à 250 ml dans une fiole jaugée avec d'eau distillée. Cette solution se conserve 3 mois.

✚ **La solution intermédiaire de bore 100 mg/l pour l'étalonnage :**

Dans une fiole de 50 ml, introduire à l'aide d'une pipette 5 ml de la solution étalon commerciale de 1000 mg/l. Compléter au trait de jauge avec de l'eau distillée. Cette solution se conserve un mois entre 2 et 10°C.

✚ **La gamme d'étalonnage de bore :**

Dans une série de fioles jaugées de 100 ml, introduire à l'aide d'une pipette les volumes suivants de la solution étalon intermédiaire de 100 mg/l. Jauger avec de l'eau distillée. Ces solutions se préparent le jour même de l'analyse.

| Solution-étalons | Concentration finale en mg/l | Volume introduit en ml | Volume final en ml |
|------------------|------------------------------|------------------------|--------------------|
| B ₀ | 0 | 0 | 100 |
| B ₁ | 0,5 | 0,5 | 100 |
| B ₂ | 1 | 1 | 100 |
| B ₃ | 1,5 | 1,5 | 100 |
| B ₄ | 2 | 2 | 100 |
| B ₅ | 2,5 | 2,5 | 100 |

Tableau 1 : Gamme d'étalonnage de bore

✚ **Solution de l'ajout dosé :**

Dans une fiole jaugée de 100 ml, introduire à l'aide d'une pipette 0,5 ml de la solution étalon intermédiaire de 100 mg/l. Compléter cette fois-ci au trait de jauge avec l'échantillon (l'eau traitée). La concentration de l'ajout est 0,5 mg/l.

✚ **Solution intermédiaire de 100 mg/l pour MR (matériel de référence) :**

Dans une fiole jaugée de 50 ml, introduire à l'aide d'une pipette 5 ml de la solution étalon de 1000 mg/l (Cette solution sera d'une autre source que celle utilisée pour

l'étalonnage). Compléter au trait de jauge avec de l'eau distillée. Cette solution se conserve 1 mois entre 2 et 10°C.

✚ Solution étalon de contrôle MR 0.5 mg B/l :

Dans une fiole de 200 ml, introduire 1 ml de la solution 100 mg/l. Jauger avec l'eau distillée. Cette solution se prépare le jour même de l'analyse.

b-Dosage :

Transférer 4 ml représentatif d'échantillon désiré à l'analyse, dans un tube. Ajouter dans chaque tube, 1 ml de la solution tampon et 1 ml du réactif de l'azomethine H. Mélanger et laisser reposer pendant 2 h à l'obscurité, à la température ambiante. Ensuite, mesurer l'absorbance à la longueur d'onde 420 nm, dans une cuve de parcours optique de 10 mm, à l'aide du spectromètre.

5-Etablissement de la courbe d'étalonnage :

Le tableau suivant représente les absorbances observées pour chaque étalon de bore :

| Concentration des étalons en mg/l | Absorbances |
|--|--------------------|
| 0 | 0 |
| 0,5 | 0,221 |
| 1 | 0,452 |
| 1,5 | 0,645 |
| 2 | 0,889 |
| 2,5 | 1,110 |

Tableau 2 : Concentration des étalons et leurs absorbances.

La figure ci-dessous représente la droite de la variation de l'absorbance en fonction de la concentration.

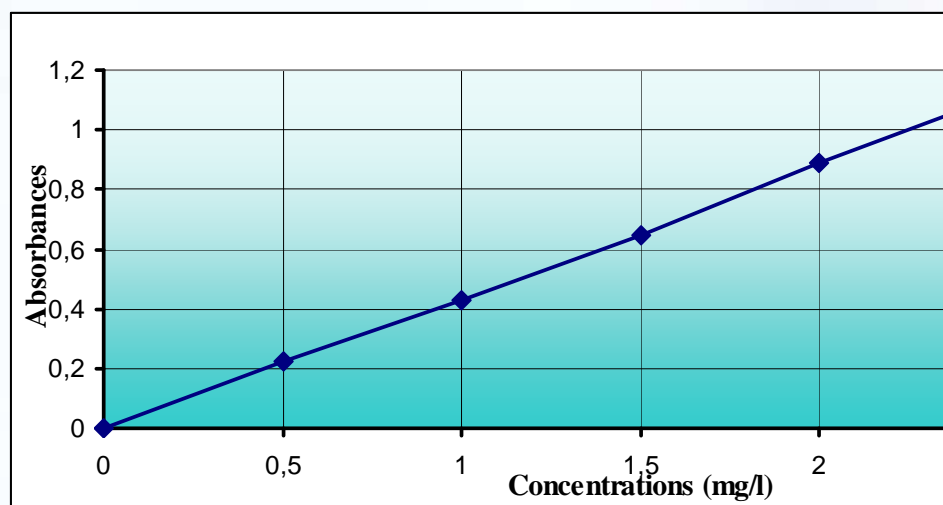


Figure 3 : Courbe d'étalonnage

de bore.

➤ **Interprétation :**

Cette figure montre que la variation de l'absorbance en fonction de la concentration est une droite de pente égale à 0,444, l'ordonnée à l'origine égale à 0,005 et le coefficient de corrélation égal à 1.

Puisque le coefficient de corrélation égal à 1, cela veut dire que les étalons et leurs absorbances sont bien corrélés.

II-La validation de la méthode de dosage de bore :

1-Le domaine d'application :

Cette méthode permet la détermination de la teneur en bore dans les eaux destinées à la consommation humaine et même pour les autres types d'eau par spectrométrie d'absorption moléculaire. Elle est applicable pour des concentrations en bore comprises entre LDM et 2,5 mg/l (imposé par le laboratoire).

2-Linéarité :

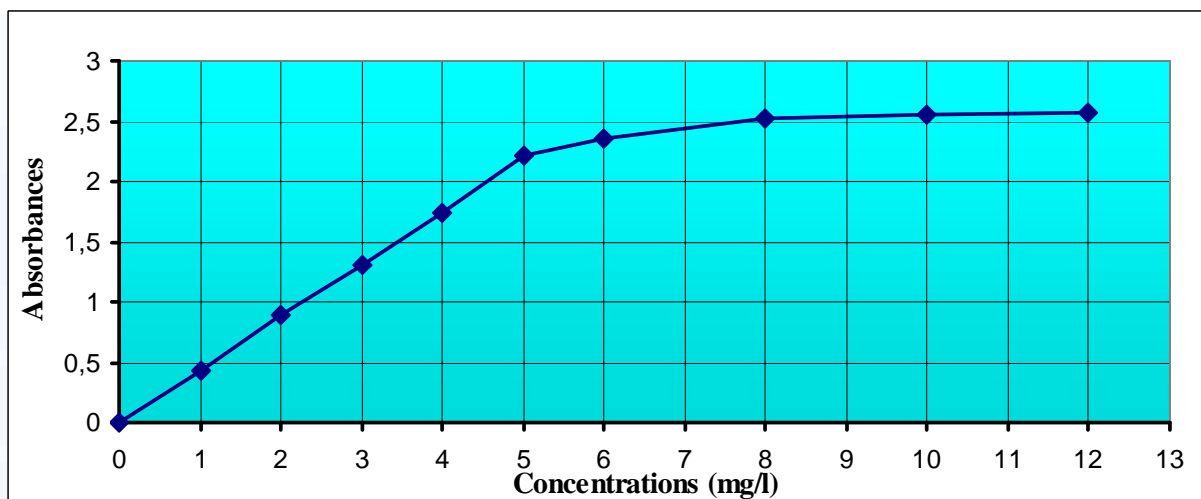


Figure 4 : Courbe d'étalonnage de bore montrant la non-linéarité

➤ **Interprétation :**

La linéarité de la courbe d'étalonnage a des limites. Il est important de déterminer la limite supérieure de cet intervalle de linéarité car dans la plupart des cas lorsque la concentration est supérieure à cette limite, les résultats obtenus sont inexacts. On remarque dans ce cas, que la courbe d'étalonnage est linéaire dans le domaine de concentration allant de 0 à 5mg/l, mais à partir de concentrations supérieures à 5 mg/l, la courbe d'étalonnage est non plus linéaire.

3-Sensibilité :

A partir des courbes d'étalonnages qui sont linéaires, on peut exprimer la sensibilité comme étant la pente moyenne d'un minimum de deux courbes, le tableau suivant regroupe les valeurs trouvées :

| Essais | Plage de la concentration en mg/l | Pentes |
|-------------------------------------|-----------------------------------|--------|
| 1 | 0 à 2,5 | 0,444 |
| 2 | 0 à 2,5 | 0,443 |
| 3 | 0 à 2,5 | 0,445 |
| Valeur moyenne de la pente = | | 0,444 |

Tableau 3 : Résultats de la sensibilité de bore

On déduit que la valeur de la sensibilité est égale à : 0,444.

4-Limite de détection et limite de quantification :

La limite de détection méthodologique et même la limite de quantification sont évaluées avec des données obtenues lors de l'analyse de 10 essais d'eau traitée soumis au même protocole analytique, le tableau suivant résume les résultats trouvés :

| Echantillon | L'eau traitée |
|--------------------|-------------------------------|
| Essais | Concentrations en mg/l |
| 1 | 0,052 |
| 2 | 0,048 |
| 3 | 0,051 |
| 4 | 0,048 |
| 5 | 0,051 |
| 6 | 0,056 |
| 7 | 0,050 |
| 8 | 0,048 |
| 9 | 0,052 |
| 10 | 0,053 |

| Sommaire | Moyenne des concentrations | Ecart type des concentrations | LDM | Ratio | LQM | CV |
|-----------------|-----------------------------------|--------------------------------------|------------|--------------|------------|-----------|
| | 0,050 | 0,003 | 0,009 | 6 | 0,030 | 6% |

Tableau 4 : Résultats de limite de détection et limite de quantification de bore

➤ **Interprétation :**

On remarque que le ratio se trouve entre 4 et 10 donc la limite de détection réelle trouvée est proche de la limite de détection estimée. Elle est acceptable.

Le coefficient de variation est inférieur à 25% (imposé par le laboratoire) donc la limite de quantification trouvée est convenable.

5-Fidélité:

La fidélité (la répétabilité et la réplicabilité) est évaluée avec des données obtenues lors de l'analyse d'échantillons de matrice réelle.

a- La réplicabilité :

Une série d'analyses constituée de 10 échantillons d'eau traitée a été mesurées en respectant les conditions spécifiées à l'égard de la réplicabilité et en passant chaque échantillon par toutes les étapes de la méthode d'analyse (le dosage), les valeurs trouvées sont rassemblées dans le tableau suivant :

| Echantillon | L'eau traitée | |
|--------------------|--------------------------------------|-------------------------------|
| Essais | Date de l'analyse (même jour) | Concentrations en mg/l |
| 1 | 12/05/2014 | 0,052 |
| 2 | 12/05/2014 | 0,048 |
| 3 | 12/05/2014 | 0,051 |
| 4 | 12/05/2014 | 0,048 |
| 5 | 12/05/2014 | 0,051 |
| 6 | 12/05/2014 | 0,056 |
| 7 | 12/05/2014 | 0,050 |
| 8 | 12/05/2014 | 0,048 |
| 9 | 12/05/2014 | 0,052 |
| 10 | 12/05/2014 | 0,053 |

| Moyenne des concentrations | Ecart type des concentrations | CV |
|-----------------------------------|--------------------------------------|-----------|
| 0,050 | 0,003 | 6 % |

Tableau 5 : Résultats de la réplicabilité pour le bore

➤ **Interprétation :**

On remarque qu'il y a que deux valeurs à l'extérieur de l'intervalle de confiance [0,048 ; 0,052] relatif au degré de confiance 95% donc presque 95% des valeurs se trouvent à l'intérieur de cet intervalle, et d'après le test de rejet on a trouvée que pour la valeur 0,056, $Q_{cal} = 0,375$ et pour la valeur 0,053, $Q_{cal} = 0,125$ donc les deux Q_{cal} sont inférieurs à $Q_{th} = 0,466$ pour le degré de confiance 95% d'où les 2 valeurs méritent d'être conservées.

On déduit aussi que les résultats qui se trouvent entre ces 2 limites de confiance seront juste à 95 % et les résultats qui se trouvent à l'extérieur de ces 2 limites de confiance ne seront juste qu'à 5 %.

Le coefficient de variation est inférieur à 20% (imposé par le laboratoire) donc la méthode est réplicable.

b-Répétabilité :

Une série d'analyses constituée de 10 échantillons d'eau traitée a été mesurées en respectant les conditions spécifiées à l'égard de la répétabilité et en passant chaque échantillon par toutes les étapes de la méthode d'analyse (le dosage), les valeurs trouvées sont les suivantes :

| Echantillon | L'eau traitée | | |
|-------------|---------------|---------------------------------|------------------------|
| | Essais | Date d'analyse (jour différent) | Concentrations en mg/l |
| 1 | | 16/04/2014 | 0,068 |
| 2 | | 18/04/2014 | 0,069 |
| 3 | | 22/04/2014 | 0,070 |
| 4 | | 30/04/2014 | 0,068 |
| 5 | | 08/05/2014 | 0,072 |
| 6 | | 12/05/2014 | 0,069 |
| 7 | | 14/05/2014 | 0,071 |
| 8 | | 15/05/2014 | 0,069 |
| 9 | | 19/05/2014 | 0,074 |
| 10 | | 21/05/2014 | 0,077 |

| Moyenne des concentrations | Ecart type des concentrations | CV |
|----------------------------|-------------------------------|-------|
| 0,070 | 0,003 | 4,29% |

Tableau 6 : Résultats de la répétabilité pour le bore

➤ **Interprétation :**

D'après le test de rejet on a trouvée que pour la valeur 0,077, $Q_{cal} = 0,333$ et pour la valeur 0,074, $Q_{cal} = 0,222$ donc les deux Q_{cal} sont inférieurs à $Q_{th}=0,466$ pour le degré de confiance 95% d'où les 2 valeurs ne méritent pas d'être rejetées.

On constate qu'il y a seulement ces deux valeurs à l'extérieur de l'intervalle de confiance [0,068 ; 0,072] relatif au degré de confiance 95% donc presque 95% des valeurs se trouvent à l'intérieur de cet intervalle.

On déduit que les résultats qui se trouvent entre ces 2 limites de confiance seront juste à 95 % et les résultats qui se trouvent à l'extérieur de ces 2 limites de confiance ne seront juste qu'à 5 %.

Le coefficient de variation est inférieur à 20% (imposé par le laboratoire) donc la méthode est réplicable.

Puisque la méthode est répétable et réplicable, on peut dire qu'elle est fidèle.

6-Justesse :

En appliquant 10 fois le procédé expérimental (n=10 réplica) sur un échantillon dont la valeur suggérée est fournie par un organisme reconnu (matériau de référence), on trouve les résultats suivants:

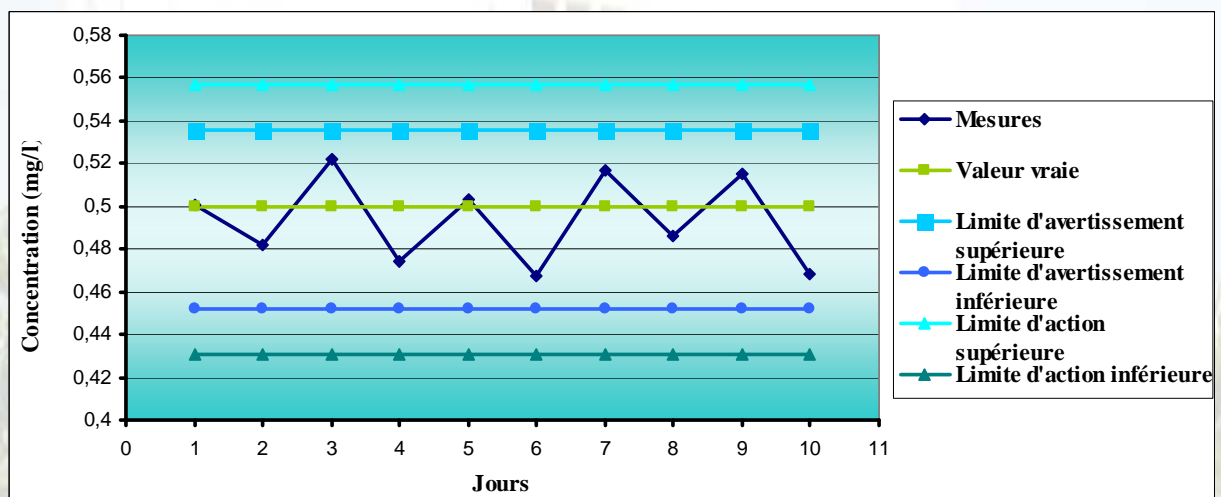
| Echantillon : autre source différente de celle de l'étalon | |
|--|------------------------|
| Jours | Concentrations en mg/l |
| 1 | 0,501 |
| 2 | 0,482 |
| 3 | 0,522 |

| | |
|----|-------|
| 4 | 0,474 |
| 5 | 0,503 |
| 6 | 0,467 |
| 7 | 0,517 |
| 8 | 0,486 |
| 9 | 0,515 |
| 10 | 0,468 |

| V_0 | V_s | Erreur relative % | Justesse % | Ecart type |
|-------|-------|-------------------|------------|------------|
| 0,494 | 0,5 | 1,2% | 98,8% | 0,021 |

Tableau 7 : Résultats de la justesse pour le bore

On exprime ces résultats sous forme du graphe suivant :



| valeur vraie | Limite d'avertissement inférieure | Limite d'avertissement supérieure | Limite d'action inférieure | Limite d'action supérieure |
|--------------|-----------------------------------|-----------------------------------|----------------------------|----------------------------|
| 0,5 | 0,452 | 0,536 | 0,431 | 0,557 |

Figure 5 : Carte de contrôle des essais de MR de bore

➤ **Interprétation :**

On constate que les résultats varient aux alentours de la vraie valeur sans dépasser les limites d'avertissement [0,452 ; 0,536], c'est une indication que tout est bon. Le procédé est sous contrôle statistique donc le critère de justesse est validé.

7-Pourcentage de récupération :

On analyse l'échantillon (l'eau traitée) et l'ajout dosé à chaque série d'analyse en suivant intégralement toutes les étapes de la méthode analytique, on trouve les valeurs suivantes :

| Essais | Date d'analyse | Récupérations |
|-------------------------------|----------------|---------------|
| 1 | 30/04/2014 | 85,2 % |
| 2 | 21/05/2014 | 89,8 % |
| 3 | 26/05/2014 | 91,8 % |
| Récupération moyenne : | | 88,93 % |

Tableau 8 : Pourcentages de récupération pour le bore

➤ **Interprétation :**

On remarque que le pourcentage de récupération moyen est supérieur à 80%, donc la présence d'interférence potentielle lors du processus d'analyse est faible voir nulle.

III-Carte de contrôle :

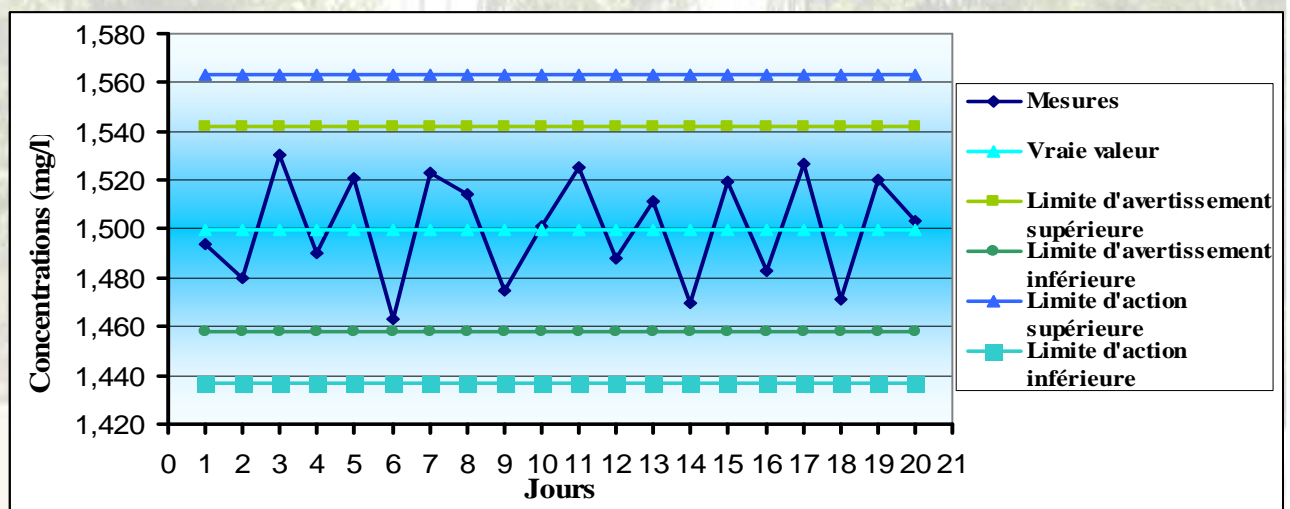
Les cartes de contrôle sont souvent utilisées par les laboratoires pour effectuer quotidiennement et soigneusement le contrôle statistique des analyses. Leur utilisation ne se limite pas au suivi des résultats des analyses tel que la concentration d'un analyte dans un échantillon. Mais elle peut s'étendre pour surveiller l'étalonnage des appareils de mesure.

Pour contrôler l'étalonnage, on refait la lecture de la solution étalon dont la concentration correspond à $B_3 = 1,5 \text{ mg B/l}$, les résultats trouvés sont rassemblées dans le tableau suivant :

| Jours | Concentrations en mg/l |
|-------|------------------------|
| 1 | 1,494 |

| | |
|----|-------|
| 2 | 1,480 |
| 3 | 1,530 |
| 4 | 1,490 |
| 5 | 1,521 |
| 6 | 1,463 |
| 7 | 1,523 |
| 8 | 1,514 |
| 9 | 1,475 |
| 10 | 1,501 |
| 11 | 1,525 |
| 12 | 1,488 |
| 13 | 1,511 |
| 14 | 1,470 |
| 15 | 1,519 |
| 16 | 1,483 |
| 17 | 1,527 |
| 18 | 1,471 |
| 19 | 1,520 |
| 20 | 1,503 |

Tableau 9 : Résultats du bore dans l'échantillon de contrôle d'étalonnage



| | | | | | |
|--------|------------|--------|--------|--------|--------|
| Valeur | Ecart type | Limite | Limite | Limite | Limite |
|--------|------------|--------|--------|--------|--------|

| vraie | | d'avertissement inférieure | d'avertissement supérieure | d'action inférieure | d'action supérieure |
|-------|-------|----------------------------|----------------------------|---------------------|---------------------|
| 1,500 | 0,021 | 1,458 | 1,542 | 1,437 | 1,563 |

Figure 6 : Carte de contrôle d'étalonnage du spectromètre

➤ **Interprétation :**

On remarque que les résultats varient aux alentours de la vraie valeur sans dépasser les limites d'avertissement [1,458 ; 1,542]. Le procédé est maîtrisé, d'où le maintien d'étalonnage.



Conclusion générale

Le principal objectif visé par cette étude effectuée au sein du laboratoire de l'ONEE de Fès, est la validation de la méthode de dosage de bore dans l'eau traitée d'oued Sebou par la spectrométrie d'absorption moléculaire.

D'après l'étude statistique des critères de validation de cette méthode d'analyse, on a démontré que cette dernière est fidèle, permet d'obtenir des résultats fiables et exactes donc elle est validée et applicable pour l'analyse de bore au sein du laboratoire de l'ONEE.

Ce stage que j'ai effectué durant ces 6 semaines m'a été très bénéfique, il m'a permis de découvrir et de me familiariser avec le monde du travail, d'approfondir mes connaissances acquises pendant mon cursus d'études, tant sur le plan pratique que sur le plan théorique, ainsi il m'a poussé d'être plus concentrée et précise lorsqu'un des responsables me confie un travail à faire sans oublier bien sur des nouveaux relations humaines et professionnelles.

Références bibliographiques

- ❖ www.onep.ma
- ❖ www.wikipedia.org
- ❖ http://www.eau-loire-bretagne.fr/espace_educatif/outils_pedagogiques/educateurs_et_enseignants/CP3_LD.pdf
- ❖ <http://bu.umc.edu.dz/theses/chimie/TER5464.pdf>
- ❖ www.ceaeq.gouv.qc.ca/accreditation/pala/dr12vmc_protocole_val_chimie.pdf
- ❖ Cours d'assurance qualité et bonnes pratiques de laboratoire.
- ❖ Mode opératoire du laboratoire de l'ONEE.