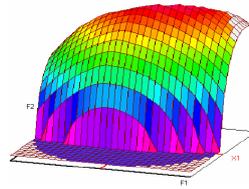




Année Universitaire : 2013-2014



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

MEMOIRE DE FIN D'ETUDES

Pour l'Obtention du Diplôme de Master Sciences et Techniques

Titre : Validation de la méthode d'analyse des
silicates dans l'eau traités par spectrophotométrie
d'UV-Visible

Présenté par:

ELYAAKOUBI Jaouad

Encadré par:

Mr. BOUHLAL Aziz (ONEE)

Pr. KHALIL Fouad (FST Fès)

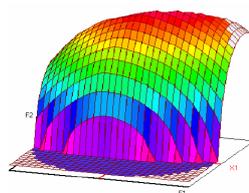
Soutenu Le 18 Juin 2014 devant le jury composé de:

Pr : T.SAFFAJ

Pr : F.KHALIL

Pr : El. LAMCHARFI

Stage effectué à : l'ONEE de Meknès (branche eau)



Master ST CAC Agiq

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

Nom et prénom: ELYAAKOUBI Jaouad

Année Universitaire : 2013/2014

Titre: Validation de la méthode d'analyse des silicates dans l'eau traité par spectrophotométrie d'UV-VISIBLE

Résumé

La validation d'une méthode est la procédure par laquelle il est démontré, preuves expérimentales à l'appui, que les performances de la méthode permettent de répondre aux exigences de l'usage auquel elle est destinée. Cette étude permet de prouver la fiabilité des résultats mais également de déterminer l'incertitude de mesure liée à la méthode.

La validation d'une méthode d'analyse passe par différentes étapes qui visent :

- i. à identifier le champ d'application de la méthode par la détermination de la limite de détection et de quantification;
- ii. à estimer les composantes de l'erreur systématique par la détermination de linéarité et de justesse de méthode ;
- iii. à estimer les composantes de l'erreur aléatoire par la détermination de la fidélité de méthode (répétabilité et reproductibilité intralaboratoire).

La détermination de ces paramètres nécessite l'utilisation des outils statistiques et principalement les tests d'hypothèses qui permettent de donner des décisions à partir des résultats expérimentaux.

L'objectif de ce travail réalisé au laboratoire de contrôle de qualité de l'eau à Meknès est la validation de la méthode de dosage des silicates dans l'eau traitée par spectrométrie d'absorption moléculaire ; l'ensemble des résultats obtenus, nous permet de confirmer que la méthode de dosage des silicates est prête à être mise en œuvre.

Mots clés: Validation, fidélité, justesse, linéarité, limite de détection et de quantification.

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERAL	1
----------------------------	---



PRESENTATION DE LA SOCIETE.....	2
A. ANALYSES EFFECTUEES AU LABORATOIRE.....	6
I. ECHANTILLONNAGE ET PRELEVEMENT DES EAUX.....	6
1. DEFINITION :.....	6
2. METHODE :.....	6
II. TYPES D'ANALYSES :.....	6
1. ANALYSES BACTERIOLOGIQUES :.....	6
2. ANALYSES PHYSICO-CHIMIQUES :.....	6
B. SPECTROSCOPIE D'ABSORPTION DANS L'UV VISIBLE.....	9
I. DOMAINE SPECTRALE :.....	9
II. PRINCIPE :.....	9
III. LOI D'ABSORPTION DE LUMIERE-LOI DE BEER LAMBERT :.....	9
1. VALIDITE DE LA LOI DE BEER-LAMBERT :.....	10
2. ALLURE D'UN SPECTRE D'ABSORPTION:.....	10
C. METHODOLOGIE STATISTIQUE DE VALIDATION.....	11
I. NORME INTERNATIONAL ISO17025.....	11
II. ACCREDITATION D'UN LABORATOIRE D'ANALYSE SELON LA NORME ISO17025/2005.....	11
1. DEFINITION :.....	11
2. PROCESSUS DE L'ACCREDITATION :.....	11
III. VALIDATION D'UNE METHODE D'ANALYSE:.....	12
IV. PROTOCOLE DE VALIDATION D'UNE METHODE ANALYTIQUE :.....	12
1. PARAGRAPHE 5.4.4 DE LA NORME INTERNATIONALE ISO 17025 :.....	12
2. VOCABULAIRE GENERAL :.....	13
3. PRINCIPES GENERAUX DE VALIDATION.....	14
A. DOSAGE DES SILICATES PAR SPECTROMETRIE D'ABSORPTION MOLECULAIRE.....	26
I. DOMAINE D'APPLICATION DE LA METHODE:.....	26
II. PRINCIPE :.....	26
III. INTERFERENCES :.....	26
IV. APPAREILLAGE :.....	26
V. REACTIFS ET ETALONS :.....	26
1. MODE OPERATOIRE :.....	26
2. COURBE D'ETALONNAGE :.....	27
VI. DOSAGE :.....	27
VII. EXPRESSION DES RESULTATS :.....	27
B. VALIDATION DE LA METHODE D'ANALYSE DES SILICATES :.....	29
I. ETAPE 1 : DETERMINATION DE CHAMPS D'APPLICATION DE METHODE DE DOSAGE DES SILICATES:...	29
II. ETAPE 2 : ETUDE DE L'ERREUR SYSTEMATIQUE :.....	29
1. ETUDE DE LINEARITE :.....	29
2. ETUDE DE JUSTESSE :.....	33
III. ETAPE 3 : ETUDE DE L'ERREUR ALEATOIRE :(ETUDE DE FIDELITE).....	35
CONCLUSIN	
GENERALE.....	
. 41	



Liste des tableaux

Tableau 1 : classification des eaux d'après leur pH.....	7
Tableau 2 : classes de turbidité usuelles	7
Tableau 3 : Etapes de validation d'une méthode analytique	16
Tableau 4 : ANOVA1 (existence d'une pente significatif.....	20
Tableau 5 : ANOVA2 (validité de droite de régression.....	21
Tableau 6: courbe d'étalonnage des silicates.....	27
Tableau 7 : valeurs des paramètres pour la détermination de LD et LQ.....	29
Tableau 8 : valeurs de LD et LQ obtenue par l'étude linéarité	29
Tableau 9 résultats de l'étude de linéarité.....	30
Tableau 10 : résultats de l'application de test de COCHRAN.....	30
Tableau 11 : calcul des paramètres de droite de régression	31
Tableau 12 : intervalle de confiance de la pente.....	31
Tableau 13 : intervalle de confiance de l'ordonnée à l'origine.....	31
Tableau 14 : résultats pour la vérification de l'existence d'une pente significatif.....	32
Tableau 15 : vérification de l'existence d'une pente significatif par le test de Fisher	32
Tableau 16 : vérification de la validité de droite de régression par le test de Fisher.....	33
Tableau 17 : valeurs de taux de recouvrement	34
Tableau 18 : vérification de l'homogénéité des variances de recouvrement.....	34
Tableau 19 : résultats utiles pour la vérification d'homogénéité des moyennes	35
Tableau 20 : vérification de l'homogénéité des moyennes.....	35
Tableau 21 : estimation de recouvrement moyen et de son intervalle de confiance	35
Tableau 22 : Résultats utile pour l'étude de fidélité.....	36
Tableau 23 : Résultats de test d'homogénéité des variances pour la fidélité	36
Tableau 22 : Résultats de test de vérification de l'homogénéité des moyennes.....	37
Tableau 24 : résultats utiles pour le calcul de répétabilité et de reproductibilité intralaboratoire	37
Tableau 24 : Résultats de calcul de fidélité	38
Tableau : 25 Résultats de calcul de reproductibilité intralaboratoire.....	38



LISTE DES FIGURES

Figure 1 : Schéma représentant l'organigramme de l'ONEP.....	4
Figure 2 : Principe de loi de Beer-Lambert	9
Figure 3 : Allure d'un spectre d'absorption	10
Figure 4 : Etapes de mise en place d'une méthode analytique	14
Figure 5 : Représentation graphique de l'erreur de mesure	15

Introduction général

L'eau est essentielle pour la vie, cependant elle peut être aussi une source de maladie. La consommation d'une eau potable, facteur déterminant dans la prévention de maladies liées à l'eau, doit bénéficier d'une attention particulière.

En raison de ses propriétés acido-basiques ce composé chimique est l'un des principaux solvants qui a besoin d'être protégé contre les effets tordus de la pollution, car un grand pourcentage de maladies enregistrées dans les pays en voie de développement, sont manifestation liées à la consommation de l'eau. « L'eau y étant un vecteur de maladies graves voire mortelles »(KH, 2011).

Pour qu'elle soit agréable à l'alimentation humaine il faut qu'elle soit fraîche, limpide, sans odeur et sans trouble, donc l'eau doit être traitée, raison pour laquelle les pouvoirs publics ont créé l'Office National de l'Eau Potable (ONEP) en 1972.

Pour cela, il est primordial de se doter d'outils d'analyses très précis et fiables et de techniques très fines pour assurer aux citoyens une eau saine conforme aux réglementations nationales et internationales, choses qui ne peut être atteinte qu'à travers l'utilisation des méthodes statistiques de la validation. Ceci permettra en effet d'adapter une démarche qualifiée, visant à assurer des résultats de qualité.

C'est ainsi que le laboratoire du contrôle de la qualité de l'eau potable de Meknès accorde actuellement une grande importance à ces méthodes par utilisation des procédures de contrôle interne de qualité, et ce afin d'obtenir une accréditation selon la norme internationale ISO/CEI -17025.

C'est dans cette perspective qu'on essayera, à travers ce stage de fin d'étude de valider une méthode non normalisée d'analyse des silicates par spectrophotométrie UV visible, et d'évaluer un certain nombre de paramètres caractérisant les propriétés physico-chimiques de l'eau destinées à la consommation humaine (pH, conductivité, nitrates,...) et ce afin de s'assurer que cette eau possède une bonne qualité hygiénique et quelle est exempte de toute substance chimique susceptibles de nuire à la santé humaine.

L'objectif de ce travail au sein du laboratoire de contrôle de qualité de l'eau de Meknès vise à valider la méthode de dosage des silicates dans l'eau par spectrophotométrie d'absorption moléculaire dans l'UV-Visible, via le processus de la norme ISO17025 en déterminant : la linéarité, la fidélité, la justesse, la limite de détection, et de quantification.

La première partie concerne la présentation de la société, ainsi que les analyses effectuées au laboratoire et les méthodologies de validation de la méthode étudiée. Nous présentons dans la deuxième partie l'étude pratique de la validation de la méthode d'analyse des silicates par spectrophotométrie UV visible.

Présentation de la société

Vue historique sur l'ONEE(branche eau):

Le secteur de l'eau potable a toujours bénéficié de la part des pouvoirs publics d'un soutien qui a assuré son développement et maintenu son évolution.

C'est ainsi que dès le début de la décennie 60, a été inaugurée la politique de l'eau par la construction des grands ouvrages hydrauliques et par l'étude des schémas directeurs d'alimentation en eau potable des grandes villes du Royaume.

Ces études ont abouti à l'impérieuse nécessité de doter le pays d'un organisme de planification et de gestion des installations d'eau potable. Ce fut la création de l'Office Nationale de l'Eau Potable (O.N.E.P) en 03 avril 1972, par le Dahir 1-72-103 du Safar 1392.

L'ONEP est un établissement public à caractère industriel et commercial doté de la personnalité civile, et d'une autonomie financière. Il est placé sous la tutelle du ministre de l'équipement qui va fixer les clauses techniques applicables aux travaux public concernant l'eau potable et l'assainissement

Missions et principales activités de l'ONEE(branche eau) :

Les missions de l'ONEP peuvent être résumées comme suit :

- Planification de l'approvisionnement en eau potable (AEP) du Royaume ;
- Production de l'eau potable ;
- Distribution de l'eau potable pour le compte des collectivités locales (C.L) ;
- Gestion de l'assainissement liquide pour le compte des C.L ;
- Contrôle de la qualité des eaux ;
- Les principales activités de l'Office qui découlent de ses missions sont résumées :
- Approvisionnement en eau potable à l'échelle du Royaume :
- Détermination des besoins en eau potable ;
- Réservation des ressources en eau correspondantes dans le temps et dans l'espace ;
- Coordination de tous les programmes d'investissements relatifs aux adductions d'eau potable.
- Gestion de la production en eau potable
- Contrôle de la qualité des eaux produites et de la pollution des ressources en eau susceptibles d'être utilisées pour l'alimentation humaine ;
- Assistance en matière de la surveillance de la qualité de l'eau.

Contexte environnemental de l'ONEE (branche eau):

L'ONEP opère dans un environnement de contraintes tel que décrit, le secteur de l'eau potable au Maroc est caractérisé par les spécificités suivantes :

- Des ressources hydriques de plus en plus rares sous l'effet de la sécheresse et des menaces de la pollution ;
- Les précipitations pluviométriques sont irrégulières dans le temps;
- La croissance de la population se traduit par une assez forte pression démographique;
- Une demande en eau de plus en plus croissante suite à une nette amélioration des conditions de vie et du développement économique et social du pays;
- Menace des nouveaux entrants : Avec la promulgation de la loi sur la gestion déléguée des services publics, le secteur de distribution d'eau potable a été ouvert sur des opérateurs privés.

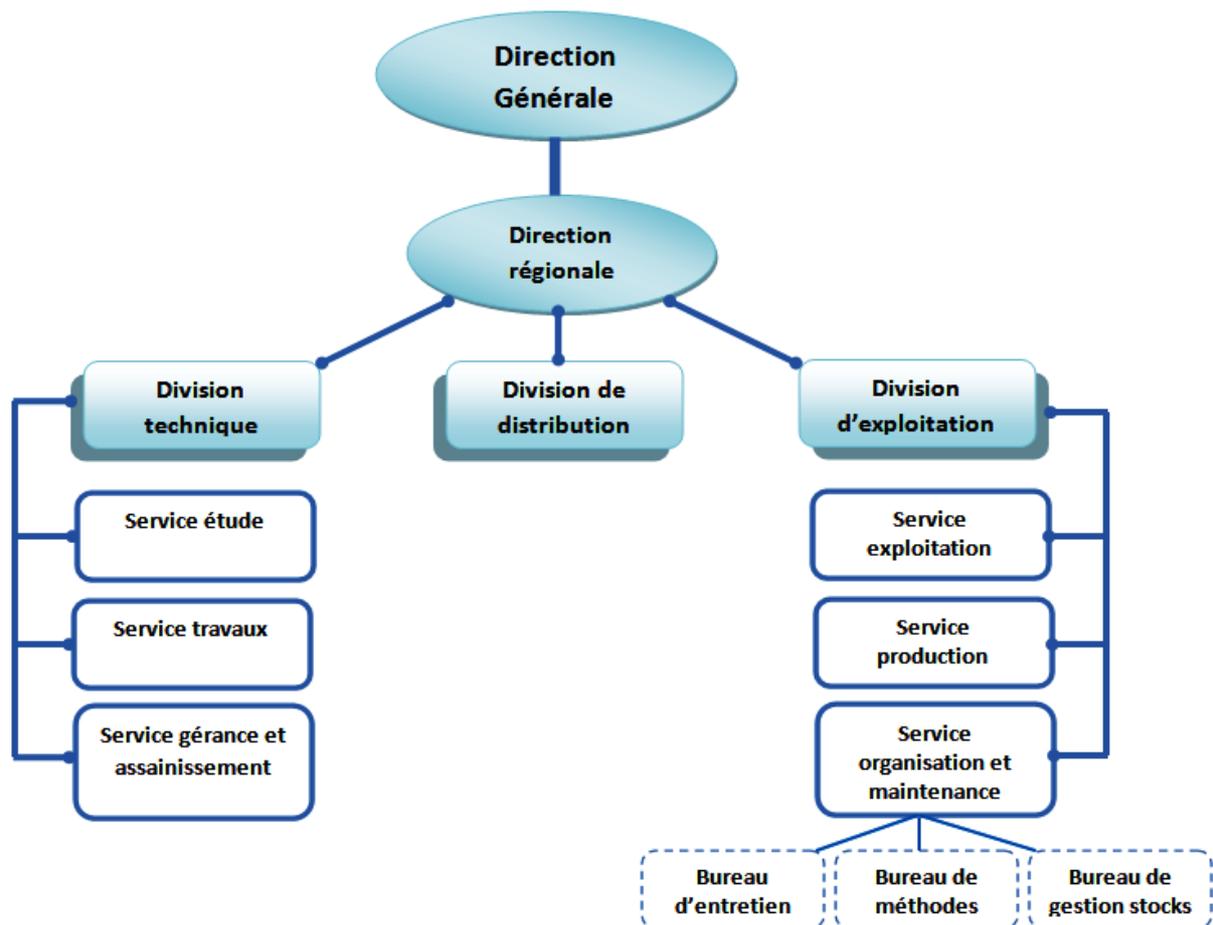
Structure de l'ONEE(branche eau):

Dans le but de rapprocher la décision de son lieu d'application, l'ONEP a entrepris une stratégie de régionalisation qui consiste à implanter dans les principales villes du Royaume des directions régionales.

L'ONEP se compose d'une direction centrale située à Rabat et neuf directions régionales à travers le royaume, à savoir :

- ✓ Direction Régionale du Sud AGADIR (DR1).
- ✓ Direction Régionale de TENSIFT (DR2).
- ✓ Direction Régionale du Centre de KHOURIBGA (DR3).
- ✓ Direction Régionale du Centre Nord-Ouest KENITRA (DR4).
- ✓ Direction Régionale du Centre FES (DR5).
- ✓ Direction Régionale du l'Orientale OUJDA (DR6).
- ✓ Direction Régionale du Centre Sud MEKNES (DR7).
- ✓ Direction des coordinations des Provinces sahariennes (DR8).
- ✓ Direction Régionale de l'Atlantique RABAT (DRC).

Avant la création de l'ONEP à Meknès, l'alimentation en eau potable de la ville (Production et distribution) était assurée premièrement par la municipalité, ensuite par la régie autonome de distribution d'eau de Meknès (RADEM). L'intervention de l'ONEP a été en 1982 pour renforcer la capacité de production d'eau à Meknès. Chaque DR a des directions provinciales (DP). Pour la DR₇, on trouve deux DP, l'une à ERRACHIDIA et l'autre à KHENIFRA.



L'organigramme de l'ONEP au niveau de la DR7 peut être schématisé comme suit dans la figure1

Figure.1 :Schéma représentant l'organigramme de l'ONEP

Description du laboratoire :

Le laboratoire de contrôle des eaux de Meknès est composé de deux principales sales :

- **Salle pour les analyses physico-chimique :**

Elle contient tous les équipements (les réactifs, les appareils, ...) nécessaire pour l'analyse des échantillons.

- **Salle d'analyse bactériologique :**

Elle est réservé aux analyses permettant la détection des bactéries dans les eaux, elle contient des matériaux stériles, des étuve, l'autoclave qui est un appareil spécifique pour la stérilisation des matériaux.

*PARTIE 1 : PROCÉDURE DE
VALIDATION DE LA MÉTHODE
D'ANALYSE DES SILICATES PAR
SPECTROPHOTOMÉTRIE D'UV-VISIBLE*

A. Analyses effectuées au laboratoire

I. Echantillonnage et prélèvement des eaux.

1. Définition :

L'échantillonnage représente l'ensemble des opérations ayant pour but de prélever un certain nombre d'individus dans une population donnée.

Il permet aux statisticiens de tirer des conclusions au sujet d'un « tout » on examinant qu'une « partie ».

2. Méthode :

Les prélèvements d'eau ont été réalisés par les techniciens du milieu selon la technique décrite dans la norme (NM.03.07.059)(Nisrine, 2012), et qui consiste à :

- ✓ Se laver très soigneusement les mains et avant les bras avec un produit désinfectant, et les rincer abondamment avec de l'eau.
- ✓ Flamber le robinet et laisser couler trois à cinq minutes avant de faire le prélèvement durant cette attente et durant le prélèvement. Il est utile qu'un assistant maintient la lampe allumée une peau au-dessus du robinet.
- ✓ S'il n'est pas possible de prélever l'eau par pompage il faut disposer d'un panier métallique. A l'intérieur duquel se loge dans le flacon de prélèvement permettant d'entraîner celui-ci en dessous de la surface de l'eau; le panier est muni d'une anse permettant de l'attacher à une corde pour le descendre au fond d'un puits et il est conçu de manière à permettre l'évacuation de l'eau entourant le flacon lors de la remontée au-dessus de la surface.
- ✓ Prélever aseptiquement dans des flacons stériles en verre à large ouverture de capacité d'environ 500ml, les échantillons sont acheminés rapidement, au laboratoire dans des glaciers à 4°C et analysés immédiatement ou à défaut dans les 6 heures qui suivent le prélèvement.

II. Types d'analyses :

Les échantillons d'eau reçus par le laboratoire de contrôle de la qualité de Meknès subissent deux types d'analyses :

1. Analyses bactériologiques :

Les analyses bactériologiques de l'eau ont pour but de mettre en évidence la présence ou non des bactéries qui modifient l'aptitude d'une eau à une utilisation donnée. L'existence de bactéries ne saurait être tolérée, car elle présente des risques pour la santé de l'homme.

L'unité d'hygiène chargée de ces types d'analyses est indispensable d'apprécier la pollution en recherchant la présence de certains micro-organismes de l'eau tels que les coliformes totaux, les coliformes fécaux, les Escherichia coli, et les streptocoques fécaux...

2. Analyses physico-chimiques :

i. paramètres physique :

a. Le potentiel d'Hydrogène pH :

Le pH d'une eau est une indication de sa tendance à être acide ou alcaline et il est fonction de l'activité des ions hydrogène H^+ présents dans cette eau.

Le mesure de pH est basée sur la détermination de l'activité des ions hydrogène par mesure potentiométrique en utilisant l'appareil pH-mètre.

$$pH = -\log[H^+]$$

Le tableau suivant présente la nature des eaux d'après leur pH

pH < 5	Acidité forte: présence d'acides minéraux ou organiques dans les eaux naturelles
pH = 7	pH neutre

7 < pH < 8	Neutralité approchée => majorité des eaux de surface.
5,5 < pH < 8	Majorité des eaux souterraines.
pH = 8	Alcalinité forte, évaporation intense.

Tableau 1 : classification des eaux d'après leur pH

b. La conductivité électrique

La conductivité électrique d'une eau est la conductance d'une colonne d'eau comprise entre deux électrodes métalliques. L'unité de conductivité est le Siemens par mètre (S/m), mais dans le cas de l'eau, on utilise généralement le micro-siemens par centimètre ($\mu\text{S}/\text{cm}$).

La mesure de la conductivité est basée sur le principe du pont de Wheatstone qui mesure la résistance R d'une colonne d'eau de section S et de longueur L entre deux électrodes en platine disposées parallèlement.

Connaissant la résistance R, on déduit la résistivité électrique (en ohms*.cm) par la formule :

$$\varnothing = \frac{R * S}{L}$$

c. La turbidité:

La turbidité est un paramètre organoleptique, et une expression des propriétés optiques d'une eau à absorber et à diffuser de la lumière. Elle permet de préciser les informations visuelles sur l'eau.

La turbidité se mesure sur le terrain à l'aide d'un turbidimètre. L'unité de mesure de la turbidité est N.T.U (nephelometric turbidity unit).

NTU < 5	Eau claire
5 < NTU < 30	Eau légèrement trouble
NTU > 30	Eau trouble

Tableau 2 : classes de turbidité usuelles

ii. Paramètres chimiques:

a. Analyses basées sur la courbe d'étalonnage :

❖ Dosage des nitrites :

En milieu acide (pH=1,9), les nitrites NO_2^- forment avec le sulfanilamide, un composé diazoïque, lequel couplé avec le N-(1 naphthyle 1,2 éthane diamine) : NED, donne une coloration rose caractéristique, dont l'intensité est mesurée au spectrophotomètre à 540nm.

❖ Dosage des sulfates :

Le dosage des ions sulfates dans les eaux peut se mettre en évidence par précipitation des ions sulfates en présence de Chlorure de Baryum en milieu Chlorhydrique à l'état de Sulfate de Baryum, et mesure de leur turbidité.

L'absorbance de la suspension de sulfates de baryum est mesurée au néphélomètre.

b. Analyses basées sur le dosage volumétrique :

❖ L'alcalinité de l'eau:

L'alcalinité d'une eau correspond à la présence des anions ou des espèces basiques principalement les ions hydroxyde (HO^-), les ions carbonate (CO_3^{2-}) et les ions hydrogencarbonate (aussi nommés ions bicarbonate) (HCO_3^-).

L'alcalinité se mesure par la neutralisation d'un certain volume d'eau par une solution diluée d'un acide minéral. Le point d'équivalence étant déterminé par des indicateurs colorés de pH.

❖ La dureté totale et la dureté calcique :

La dureté totale ou titre hydrotimétrique TH d'une eau est la concentration totale en ions calcium, magnésium et autres cations bivalents et trivalents dans cette eau.

Les ions Ca^{2+} et les ions Mg^{2+} présents dans l'eau sont complexés par l'EDTA (Acide éthylène diamine Tétracétique).

❖ **Dosage des ions chlorures:**

Les ions chlorures (Cl^-) sont dosés en milieu acide par nitrate mercurique ($\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$) en présence d'un indicateur coloré de pH qui est la diphénylcarbazone ($\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O}$).

❖ **L'oxydabilité au permanganate de potassium:**

L'indice permanganate d'une eau correspond à la quantité d'oxygène exprimé en milligrammes par litre cédée par l'ion permanganate (MnO_4^-) et consommée par les matières oxydables contenues dans un litre d'eau dans les conditions définies par la norme, alors Cette mesure renseigne sur la concentration en matières organiques présentes dans une eau

B. Spectroscopie d'absorption dans l'UV Visible

La spectroscopie d'absorption dans l'UV et le visible est une méthode très commune dans les laboratoires. Elle est basée sur la propriété des molécules d'absorber des radiations lumineuses de longueur d'onde déterminée.

I. Domainespectrale :

Les différents domaines spectraux dans l'UV visible sont :

- ✓ visible : 800 nm (rouge) - 400 nm (indigo)
- ✓ proche-UV : 400 nm - 200 nm
- ✓ UV-lointain : 200 nm - 10 nm.

II. Principe :

Dans une molécule, les transitions électroniques UV-visibles mettent en jeu les énergies les plus importantes de la chimie (environ de 13000 à 50000 cm^{-1} soit 160 à $665 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). L'ordre de grandeur des énergies mises en jeu est celui des énergies de liaison des molécules et ces rayonnements peuvent parfois provoquer des ruptures de liaisons. Plus généralement, ils provoquent des transitions électroniques entre les différents niveaux d'énergie des molécules.

III. Loi d'absorption de lumière-loi de Beer Lambert :

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

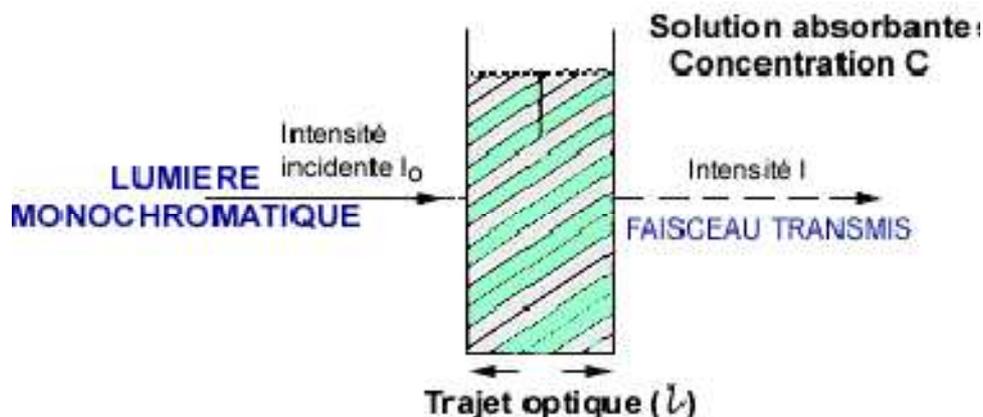


Figure 1 : Principe de loi de Beer-Lambert

Une partie de ce rayonnement sera absorbée par l'échantillon et une partie sera transmise. Bouguer, Lambert et Beer ont étudié les relations qui existent entre I_0 et I l'intensité d'une lumière monochromatique traversant un milieu où elle est absorbée décroît de façon exponentielle :

$$I = I_0 * K * L * C$$

I_0 : est l'intensité de la lumière incidente

I : est l'intensité après passage à travers la cuve contenant la solution (intensité transmise)

L : est la distance traversée par la lumière (épaisseur de la cuve) (en cm)

C : est la concentration des espèces absorbantes

K : est une constante caractéristique de l'échantillon.

Cette équation peut se réécrire : $\log\left(\frac{I_0}{I}\right) = \epsilon * L * C$

$\log(I_0/I)$: est appelé absorbance (A)

$I/I_0 = T$ est la transmission

T : est la transmittance

ϵ est le coefficient d'extinction molaire ; c'est une caractéristique de la substance étudiée à une longueur d'onde donnée. Si C est la molarité, ϵ est en $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$.

On obtient alors la relation connue sous le nom de loi de Beer-Lambert :

$$A = -\log T = \epsilon * L * C$$

1. Validité de la loi de Beer-Lambert :

La loi de Beer-Lambert s'applique pour des radiations monochromatiques et sa validité est bonne lorsqu'on travaille avec des solutions suffisamment diluées pour ne pas modifier les propriétés des molécules (association, complexation...).

2. Allure d'un spectre d'absorption:

L'ordonnée peut être A, T, ϵ ou $\log \epsilon$. L'abscisse est la longueur d'onde ou moins souvent le nombre d'onde. Le spectre présente très peu de bandes comparativement au spectre IR mais leur allure est beaucoup plus large.

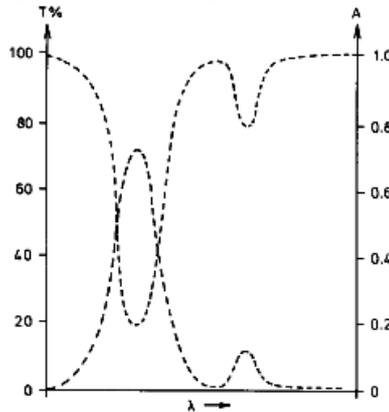


Figure 2 : Allure d'un spectre d'absorption

La bande d'absorption, observée dans le domaine de l'UV-visible, est caractérisée par sa position en longueur d'onde λ_{\max} , nm (ou en nombre d'onde, cm^{-1}) et par son intensité liée au coefficient d'extinction molaire ϵ_{\max} .

Remarque : Absorption et couleur

La couleur d'un composé est le complémentaire de ce qu'il absorbe (violet/jaune, bleu/orange, vert/rouge).

C. méthodologie statistique de validation de la méthode

I. Norme international ISO17025

La norme ISO17025 est un document établie par consensus et approuvé par un organisme reconnu (exemple ISO/CEI) qui fournit pour des usages communs et répétées des règles, des lignes directives ou des caractéristiques pour des activités ou des résultats garantissant un niveau d'ordre optimale de la communauté dans son ensemble.

La norme Internationale ISO17025 définissent les prescriptions générales concernant la compétence des laboratoires d'étalonnage et d'essais, précise que les laboratoires accrédités doivent, lorsqu'ils mettent en œuvre une méthode analytique usuelle, s'assurer de la qualité des résultats obtenus.

Pour cela, elle indique plusieurs étapes. La première étape consiste à définir les exigences de la clientèle concernant les paramètres considérées, afin de déterminer, par la suite, si la méthode utilisée répond bien à celles-ci. La seconde étape intègre pour des méthodes non normalisés modifiées ou développés par le laboratoire, une validation initiale. Une fois la méthode mise en application, les laboratoires doivent employer des moyens de contrôle et de raccordement qui permettent de surveiller la qualité des résultats obtenus.

Afin de répondre à ces exigences, les laboratoires disposent d'un référentiel important constitué de nombreux guides et normes internationaux cependant, dans la pratique, l'application de ces textes s'avère délicates car s'adressant à toutes les catégories de laboratoire d'étalonnage et d'essais, ils restent très généralistes et supposent, de la part du lecteur des connaissances approfondis des règles mathématiques s'appliquant au traitement statistique des données.

II. Accréditation d'un laboratoire d'analyse selon la norme ISO17025/2005

1. Définition :

L'accréditation est un acte par lequel une autorité reconnaît formellement la compétence d'une entité pour mener à bien des tâches spécifiques. Autrement dit, l'accréditation est une évaluation de la validation systématique du fonctionnement du laboratoire par rapport à une norme de qualité spécifique à celui-ci. Elle est traditionnellement réalisée par un organisme indépendant, qui évalue le fonctionnement du laboratoire en fonction d'un nombre d'éléments clefs qui couvrent les domaines suivants :

- ✓ Les systèmes de qualité ;
- ✓ L'audit ;
- ✓ La conception de laboratoire et l'hygiène ;
- ✓ La manipulation des échantillons ;
- ✓ Les méthodes d'analyse et d'étalonnage ;
- ✓ La maîtrise de la qualité ;
- ✓ Les enregistrements et les rapports.
- ✓ L'accréditation s'appuie sur l'évolution de :
- ✓ La compétence de personnel ;
- ✓ L'adéquation des équipements de l'organisme et des conditions d'environnements

2. Processus de l'accréditation :

Tout organisme ou entreprise ayant un laboratoire des essais travaillant pour ses besoins propres peut demander une accréditation auprès d'un organisme accréditeur.

Au Maroc, l'accréditation correspond à la reconnaissance par le Ministère chargé du Commerce et de l'Industrie (MCI) de l'aptitude d'un laboratoire à effectuer des essais déterminées ou d'un organisme d'inspection technique spécifique pour cela, le laboratoire doit faire une demande officielle précisant l'unité des essais concernés.

Un audit est réalisé par un auditeur qualitatif et un ou plusieurs auditeurs techniques permettant d'évaluer la conformité du laboratoire aux exigences du référentiel NM ISO17025.

Lorsque des conclusions sont satisfaisantes, une attestation d'accréditation signée par le MCI est remise au laboratoire qui au bout de chaque année, subit un audit de qualité de suivi, le renouvellement de cette attestation s'effectue chaque trois ans.

III. Validation d'une méthode d'analyse:

La norme internationale ISO 17025, précise que les laboratoires accrédités doivent, lorsqu'ils mettent en œuvre une méthode analytique usuelle, s'assurer de la qualité des résultats obtenus. Pour cela, elle indique les étapes suivantes :

- ✓ Définir les exigences de la clientèle concernant le paramètre considéré, afin de déterminer, par la suite, si la méthode utilisée répond bien à celles-ci ;
- ✓ Pour les méthodes non normalisées, modifiées ou développées par le laboratoire, une validation initiale. Une fois la méthode mise en application, les laboratoires doivent employer des moyens de contrôle statistique et de raccordement qui permettent de surveiller la qualité des résultats obtenus.

La validation d'une méthode par un seul laboratoire est adéquate dans plusieurs situations, notamment dans les circonstances suivantes :

- ✓ Pour s'assurer de la fiabilité de la méthode avant de s'engager dans l'exercice onéreux de l'essai interlaboratoires formels ;
- ✓ Pour fournir la preuve de la fiabilité d'une méthode d'analyse lorsque des données d'essais interlaboratoires ne sont pas disponibles ou lorsque l'organisation d'un essai interlaboratoire formel n'est pas possible ;
- ✓ Pour s'assurer que les méthodes validées « prêts à l'emploi » sont utilisées correctement.

La validation d'une méthode est ainsi une composante essentielle des mesures qu'un laboratoire devrait mettre en œuvre pour lui permettre de produire des données analytiques fiables. Dans certains domaines, notamment en matière d'analyse des eaux, la législation en vigueur exige l'utilisation de méthodes ayant été « complètement validée. » Il est généralement attendu que la validation " complète" d'une méthode d'analyse comprenne l'examen des caractéristiques de la méthode dans le cadre d'une étude interlaboratoire des performances de celle-ci (également appelée étude collaborative ou essai interlaboratoire).

IV. Protocole de validation d'une méthode analytique :

La validation d'une méthode est la procédure par laquelle on démontre, par des preuves expérimentales à l'appui, que les performances de la méthode permettent de répondre aux exigences de l'usage auquel elle est destinée.

Il existe plusieurs degrés de validation suivant la nature de la méthode, ce à quoi elle est destinée et le domaine concerné :

- ✓ Méthode de contrôle en routine, utilisée sur plusieurs sites, contexte réglementaire fort ce qu'on appelle validation approfondie ;
- ✓ Méthode utilisée ponctuellement dans un seul laboratoire, contexte réglementaire faible ou validation rapide.

Selon la norme ISO 17025 « lorsque le recours à des méthodes qui ne sont pas normalisées est nécessaire, ces méthodes doivent faire l'objet d'un accord préalable avec le client et inclure une spécification claire des exigences du client et de l'objet de l'essai la méthode élaborée doit être validée avant emploi ».

1. Paragraphe 5.4.4 de la norme internationale ISO 17025 :

Si un laboratoire effectue des analyses, naturellement c'est dans le but d'obtenir des résultats qui seront utiles pour une prise de décision, il faut donc que ces résultats soient valides et reflètent réellement l'état de la qualité du système analysé, ceci fait apparaître clairement le lien étroit existant entre la qualité d'une analyse et la validation de la méthode qui permet de le faire.

Le mot méthode ne signifie pas, seulement, la méthode instrumentale mais toutes les procédures analytiques utilisées de l'échantillonnage jusqu'à l'obtention des résultats, tout doit être validé : la façon avec laquelle l'échantillonnage est effectué, la méthode permettant le traitement de cet échantillon, la méthode instrumentale choisie pour l'analyse, la méthode d'étalonnage et la méthode de traitement des données pour avoir le résultat final.

Il existe plusieurs définitions et façons de calculer les différents paramètres liés à la validation d'une méthode. À l'intérieur du suivi de la qualité des activités de laboratoire, il devient essentiel d'uniformiser ces définitions ainsi que les méthodes de calcul utilisées.

2. Vocabulaire général :

Analyte:

Objet de la méthode d'analyse

Blanc:

Essai réalisé en l'absence de matrice (blanc réactif) ou sur une matrice qui ne contient pas l'analyte (blanc matrice).

Biais:

Différence entre l'espérance de résultats d'essai et une valeur acceptée comme référence.

Calibrage (d'un instrument de mesure):

Positionnement matériel de chaque repère (éventuellement de certains repères principaux seulement) d'un instrument de mesure en fonction de la valeur correspondante du mesurande.

Étalonnage:

(Calibration en anglais) Ensemble des opérations établissant dans des conditions spécifiées, la relation entre les valeurs de la grandeur indiquée par un appareil de mesure ou un système de mesure, ou les valeurs représentées par une mesure matérialisée, ou par un matériau de référence, et les valeurs correspondantes de la grandeur réalisées par des étalons.

Condition de répétabilité:

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

Condition de reproductibilité (intralaboratoire):

Conditions où les résultats d'essai sont obtenus par la même méthode sur des individus d'essais identiques, dans le même laboratoire, avec le même ou différents opérateurs et utilisant des calibrages différents, à des jours différents.

Ecart type expérimental :

Pour une série de n mesurages du même mesurande, grandeur caractérisant la dispersion des résultats, donnée par la formule :

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (X_i - X_{moy})^2}{(n-1)^2}}$$

X_i étant le résultat du $i^{\text{ème}}$ mesurage et X_{moy} la moyenne arithmétique des n résultats considérés.

Ecart-type de répétabilité :

Ecart-type de nombreuses répétitions obtenues dans un seul laboratoire par un même opérateur sur un même instrument, c'est-à-dire dans des conditions de répétabilité.

Erreur systématique :

Moyenne qui résulterait d'un nombre infini de mesurages du même mesurande, effectués dans des conditions de répétabilité, moins une valeur vraie du mesurande.

Fidélité :

Étroitesse d'accord entre des résultats d'essai indépendants obtenus sous des conditions stipulées.

Justesse :

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

Limite de détection :

Plus petite quantité d'un analyte à examiner dans un matériau d'essai, pouvant être détectée et considérée comme différente de la valeur du blanc (avec une probabilité donnée), mais non nécessairement quantifiée.

Limite de quantification :

Plus petite grandeur d'un analyte à examiner dans un matériau d'essai pouvant être déterminée quantitativement dans des conditions expérimentales décrites dans la méthode avec une variabilité définie (coefficient de variation déterminé)

Linéarité :

Capacité d'une méthode d'analyse, à l'intérieur d'un certain intervalle, à fournir une valeur d'information ou des résultats proportionnels à la quantité en analyte à doser dans le matériau d'essai pour laboratoire.

Sensibilité :

Rapport de la variation de la valeur d'information de la méthode d'analyse à la variation de la grandeur en analyte.

Spécificité :

Propriété d'une méthode d'analyse de convenir exclusivement à la détermination de la grandeur de l'analyte considéré, avec la garantie que le signal mesuré provient seulement de l'analyte.

Méthode d'analyse :

Procédure écrite décrivant l'ensemble des moyens et modes opératoires nécessaires pour effectuer l'analyse de l'analyte, c'est-à-dire le domaine d'application, principe et/ou réactions, définitions, réactifs, appareillage, modes opératoires, expression des résultats, fidélité, rapport d'essai.

Méthode d'analyse de référence :

Méthode qui donne la valeur de référence acceptée de la grandeur de l'analyte à mesurer.

Méthode d'analyse alternative (non classifiée) :

Méthode d'analyse de routine utilisée par le laboratoire et non considérée comme méthode de référence.

3. Principes généraux de validation

Lors de la mise en place d'une nouvelle méthode usuelle, le laboratoire met en œuvre un protocole qui comprend plusieurs étapes. La première étape, appliquée une seule fois de façon initiale, ou de façon périodique, est la validation de la méthode. Celle-ci est suivie d'un contrôle qualité permanent. L'ensemble des données acquises lors de ces deux étapes permettent d'évaluer la qualité de la méthode. Les données acquises lors de ces deux étapes sont utilisées pour l'estimation de l'incertitude de mesure. Celle-ci, évaluée régulièrement, constitue un indicateur de la qualité des résultats obtenus par la méthode concernée.

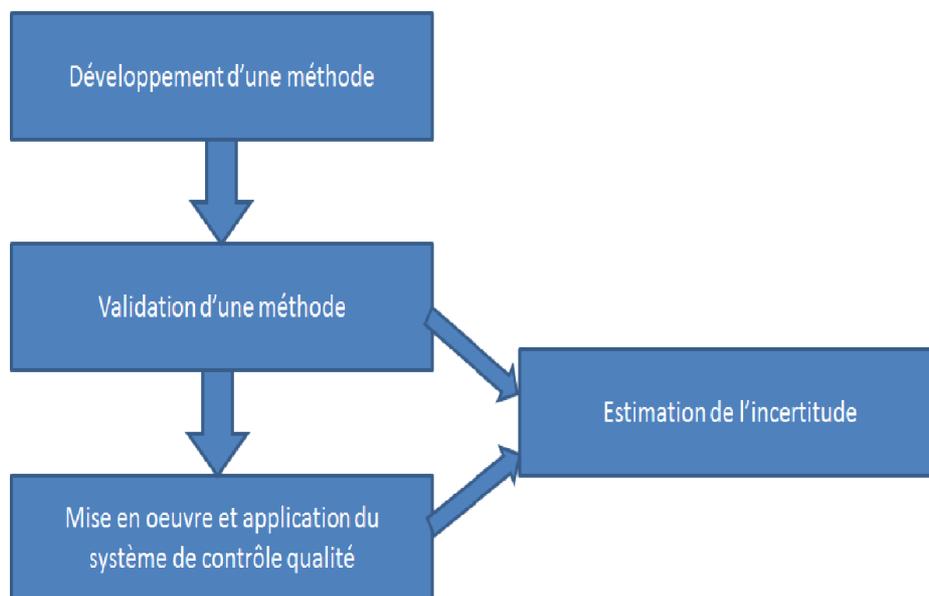


Figure3 : Etapes de mise en place d'une méthode analytique

Toutes ces étapes sont liées et constituent une démarche globale qui permet d'évaluer et de contrôler les erreurs de mesure.

Définition de l'erreur de mesure :

Tout mesurage réalisé à l'aide de la méthode étudiée donne un résultat. Celui-ci est inévitablement associé à une erreur de mesure, définie comme la différence entre le résultat obtenu et la valeur vraie du mesurande. Dans la pratique, la valeur vraie du mesurande est inaccessible, et on est amené à utiliser une valeur conventionnellement acceptée comme telle.

L'erreur de mesure comprend deux composantes :

Valeur vraie = Résultat de l'analyse + Erreur systématique + Erreur aléatoire = Erreur de mesure

L'erreur systématique se traduit en pratique par un biais par rapport à la valeur vraie, l'erreur aléatoire est l'ensemble des erreurs qui accompagnent l'application de la méthode. La représentation de ces erreurs peut se faire graphiquement de la façon suivante :

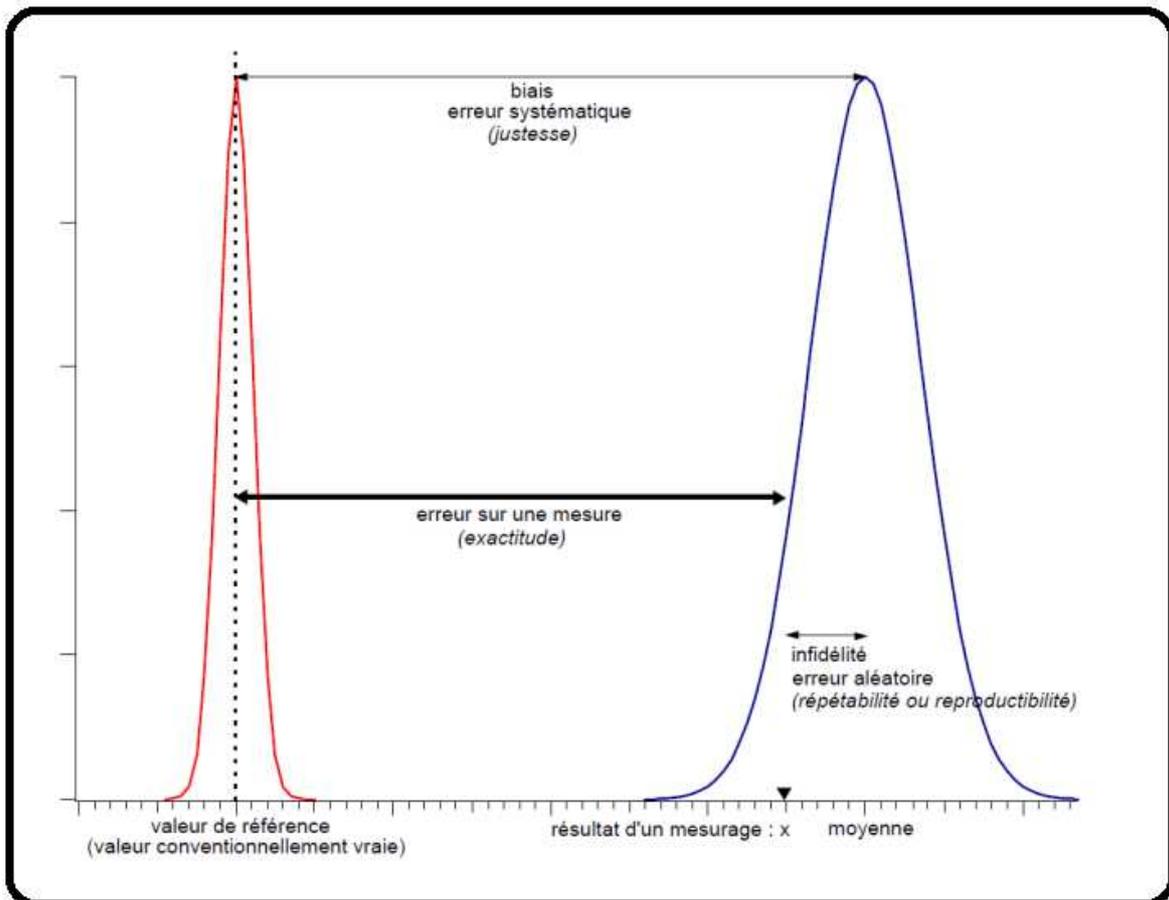


Figure4 : Représentation graphique de l'erreur de mesure

Les outils de validation et de contrôle qualité permettent d'évaluer les erreurs systématiques et les erreurs aléatoires, et de surveiller leurs évolutions dans le temps.

i. Méthodologie de validation d'une méthode :

La mise en œuvre de la validation passe par 3 étapes, dans lesquelles figurent des objectifs. Pour remplir ces objectifs, le laboratoire dispose d'outils de validation.

Ces outils sont parfois multiples pour un objectif donné, et sont adaptés à différentes situations. Il incombe au laboratoire de faire le choix pertinent des outils, les plus adaptés à la méthode à valider.

Etapes	Objectifs	Outils de validation
Champs d'application	-Définir la gamme analysable	-Limite de détection et de quantification -Limite de linéarité
Erreur systématique (biais)	-Réponse linéaire dans l'échelle de valeurs analysables - Justesse de la méthode	-Etude de linéarité -Etude de justesse
Erreur aléatoire	-Fidélité de la méthode	-Etude de répétabilité -Etude de reproductibilité intralaboratoire

Tableau 3 : Etapes de validation d'une méthode analytique

a. Etape 1 : champs d'application de la méthode :

➤ Définition des matrices analysables :

La matrice est l'ensemble des constituants du matériau d'essai autres que l'analyte. Dans le cas où ces constituants peuvent avoir une influence sur le résultat d'un mesurage, il convient que le laboratoire définisse les matrices sur lesquelles la méthode est applicable.

Par exemple, le dosage des silicates peut être influencé par les diverses matrices possibles (les tannins, quantités importantes de fer, de la couleur, de la turbidité, des sulfates et des phosphates).

En cas de doute sur un effet matrice, des études plus approfondies pourront être réalisées dans le cadre de l'étude de spécificité

➤ Détermination de limite de détection et de quantification :

Le plus souvent dans la pratique, la limite de quantification est plus pertinente que la limite de détection, cette dernière étant par convention 1/3 de la première.

Il existe plusieurs approches permettant d'estimer les limites de détection et de quantification

✓ Détermination sur blanc :

• Champs d'application :

Cette méthode peut s'appliquer quand l'analyse de blancs donne des résultats présentant un écart type non nul. L'opérateur pourra juger de l'opportunité d'utiliser des blancs réactifs, ou des blancs matrice. Si le blanc, pour des raisons liées à un prétraitement non maîtrisé du signal, est parfois non mesurable ou n'offre pas de variation enregistrable (écart type de 0), la démarche peut être effectuée sur une très faible concentration en analyte, proche du blanc.

• Protocole de base et calculs :

Procéder à l'analyse de n matériaux d'essai assimilés à des blancs, n étant supérieur ou égal à 10.

- ♦ Calculer la moyenne des résultats x_i obtenus ;
- ♦ Calculer l'écart type des résultats x_i obtenus ;

A partir de ces résultats on définit conventionnellement la limite de détection par la formule :

$$LD = X_{blanc} + 3.33 * S_{blanc}$$

A partir de ces résultats on définit conventionnellement la limite de quantification par la formule

$$LQ = X_{blanc} + 10 * S_{blanc}$$

✓ Détermination par l'étude de linéarité :

♦ champ d'application :

Cette méthode peut s'appliquer dans tous les cas, et obligatoirement quand la méthode d'analyse ne présente pas de bruit de fond. Elle utilise les données calculées lors de l'étude de linéarité.

♦ Protocole de base et calculs :

Utiliser les résultats obtenus lors de l'étude de linéarité qui ont permis de calculer les paramètres de la fonction d'étalonnage : $Y = b + a * X$

Les données à récupérer de l'étude de linéarité sont :

- La pente de la droite de régression : a ;
- L'écart type résiduel : S_r ;
- L'écart type sur l'ordonnée à l'origine : S_a .

Les estimations de la limite de détection LD, et de la limite de quantification LQ se calculent selon les formules suivantes :

$$LD = \frac{3 * S_a}{b} \text{ et } LQ = \frac{10 * S_a}{b}$$

b. Etape2 : Etude de l'erreur systématique :

L'évaluation de l'incertitude est une exigence normative des différents référentiels.

Les laboratoires d'essais doivent aussi posséder et appliquer des procédures pour estimer l'incertitude de mesure. Une erreur est systématique lorsqu'elle contribue à toujours surévaluer (ou toujours sous-évaluer) la valeur réelle.

➤ Etude de linéarité :

✓ Définition normative :

La linéarité d'une méthode est sa capacité à l'intérieur d'un certain intervalle, à fournir une valeur d'information ou des résultats proportionnels à la quantité en analyte à doser dans le matériau d'essai(8466-1).

✓ Application :

L'étude de linéarité permet de définir un domaine de linéarité, et de le valider.

Cette étude est possible lorsque le laboratoire peut disposer de matériaux de référence stables dont les valeurs acceptées ont été acquises avec certitude (en théorie ces valeurs devraient avoir une incertitude égale à 0). Il pourra donc s'agir de matériaux de référence interne dosés avec du matériel étalonné, la valeur est donnée par la moyenne d'au moins 3 répétitions de la méthode de référence, de matériaux de référence externes, ou de matériaux de référence externes certifiés.

Dans ce dernier cas, et uniquement dans ce cas, cette étude permet également le raccordement de la méthode. Le plan d'expériences mené ici pourra alors être considéré comme un étalonnage.

• Protocole et base de calculs :

L'étude de linéarité est basée sur la méthode statistique des moindres carrés qui permet d'établir la droite d'étalonnage et de calculer les incertitudes associées

❖ vérification de l'homogénéité de variances des niveaux :

Avant d'effectuer le calcul de régression, il convient de vérifier l'homogénéité des variances entre les différents niveaux par l'application de test de Cochran, selon la procédure suivant :

- Calculer la variance de chaque niveau i selon l'équation suivant :

$$S_i^2 = \frac{\sum_{j=1}^n (Y_{ij} - Y_{im})^2}{n - 1}$$

Avec :

S_i^2 : variance du niveau i ;

Y_{im} moyenne du niveau i

- Rechercher la variance la plus élevée, soit : S^2_{\max} ;
- Calculer la somme des variances des niveaux, soit $\sum_{i=1}^p S_i^2$
- Calculer la valeur critique de Cochran $C = \frac{S^2_{\max}}{\sum S_i^2}$
- Dans la table de Cochran en lie la valeur de C ($\alpha ; n ; p$) pour un risque de 5% ;
- Si $C < C(\alpha ; n ; p)$, l'ensemble des variances des différents niveaux son considéré homogène.

❖ **calcul de la pente(a) :**

La pente de la droite de régression est calculée d'après la formule suivant :

$$a = \frac{SPE_{xy}}{SCE_x}$$

❖ **calcul de l'ordonnée à l'origine(b) :**

L'ordonnée à l'origine est calculée d'après la formule suivante :

$$b = Y_m - a * X_m$$

❖ **calcul du coefficient de corrélation :**

Bien que les informations fournies par le coefficient de corrélation soient limitées, sa détermination est aisée.

$$r = \frac{SPE_{xy}}{\sqrt{SCE_x * SCE_y}}$$

❖ **Détermination des variances de la pente et de l'ordonnée à l'origine (S_a^2 et S_b^2) :**

La détermination des variances de la pente et de l'ordonnée à l'origine sont calculés par les formules suivantes :

$$S_a = \sqrt{\frac{S_r^2}{SCE_x}} \text{ et } S_b = \sqrt{S_r^2 * \left(\frac{1}{N} + \frac{Xm^2}{SCE_x}\right)}$$

Avec S_r est l'écart type résiduel :

$$S_r = \sqrt{\frac{SCE_y - a^2 * SCE_x}{N - 2}}$$

❖ **Détermination des intervalles de confiance pour la pente et l'ordonnée à l'origine :**

Les valeurs vraies de a et b sont situées à un risque de 5% dans les intervalles suivants :

Pour la pente :

$$IC = a \pm t(95\%, N - 2) * S_a$$

Pour l'ordonnée à l'origine

$$IC = b \pm t(95\%, N - 2) * S_b$$

Avec $t(95\%, N-2)$ est la valeur de student lue sur la table pour un seuil de confiance de 95% et $N-2$ degré de liberté.

❖ **Vérification de l'existence d'une pente significative :**

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

La valeur de Fischer est calculée par la formule suivante :

$$F_l = \frac{S_l^2}{S_r^2} > F(\alpha; 1; N - 2)$$

Avec :

S_l : variance de régression linéaire ;

$F(\alpha; 1; N-2)$: valeur lue dans la table de Fischer ;

N : nombre total de résultats ;

α : risque de première espèce ($\alpha=5\%$).

- ✚ Si cette inégalité est vérifiée on conclut l'existence d'une pente significative, donc l'existence d'une dépendance linéaire au seuil de probabilité considéré (risque α)
- ✚ Si la valeur calculée est inférieure à la valeur critique on ne peut pas valider le modèle linéaire.

L'écart type entre un résultat individuel (Y_{ij}) et la moyenne générale (Y_m) peut être décomposé en une somme de deux écarts :

$$(Y_{ij} - Y_m) = (Y_{ij} - Y_{ij}') + (Y_{ij}' - Y_m)$$

Cette égalité permet de démontrer l'égalité suivante, à base de l'analyse de variance

$$\sum_{j=1}^p \sum_{i=1}^n (Y_{ij} - Y_m)^2 = \sum_{j=1}^p \sum_{i=1}^n (Y_{ij} - Y_{ij}')^2 + \sum_{j=1}^p \sum_{i=1}^n (Y_{ij}' - Y_m)^2$$

Où Y_{ij}' est la réponse prédite par le modèle : $Y_{ij} = a * X_{ij} + b$

Nous pouvons aussi écrire :

$$\text{Erreur Totale} = \text{Erreur Résiduelle} + \text{Erreur due à la Régression.}$$

Pour plus de commodité, cette équation peut s'écrire sous forme de somme des carrés des écarts :

$$SCE_t = SCE_r + SCE_l.$$

Avec :

SCE_t : Somme totale des carrés des écarts à la moyenne,

SCE_r : Somme des carrés des écarts résiduels,

SCE_l : somme des carrés des écarts due à la régression.

Les variances et les degrés de liberté de chaque source de variation peuvent être regroupés dans le tableau suivant :

Sources de variation	SCE	ddl	variances
Régression linéaire	SCE_l	1	$S_l^2 = \frac{SCE_l}{1}$
Résiduelle	SCE_r	N-2	$S_r^2 = \frac{SCE_r}{N-2}$
Totale	SCE_t	N-1	

Tableau 4 : ANOVA (existence d'une pente significatif)

❖ **vérification de la validité de la droite de régression :**

Ce test consiste à vérifier la validité de la droite de régression (c'est bien une droite dans tout le domaine choisi) et que l'erreur due au modèle est inférieure à l'erreur expérimentale, on calculant le facteur de Fischer selon la formule suivante :

$$F_{nl} = \frac{S_{nl}^2}{S_e^2} < (F(\alpha; p - 2; N - p))$$

Avec :

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

S_e^2 : Variance expérimentale ;

$F(\alpha; p-2; N-p)$: valeur lue sur la table de Fischer ;

A :risque de premier espèce ($\alpha=5\%$) ;

N : nombre totale de résultats d'analyse ;

p : nombre de niveaux.

- ✚ Si cette inégalité est vérifiée ou si le test n'est pas significatif, alors l'erreur due au modèle est négligeable, le domaine de linéarité est considéré comme valide au seuil de probabilité considéré ;
- ✚ Si le rapport F_{nl} est supérieur à la valeur critique $F(\alpha; p-2; N-p)$ le domaine choisi n'est pas linéaire et alors il faut le réduire. Dans ce cas, il est recommandé de décaler la dernière solution étalon et de refaire le test.

L'erreur résiduelle peut être décomposée en une somme de deux écarts :

$$(Y_{ij} - Y'_{ij}) = (Y_{ij} - Y_{im}) + (Y_{im} - Y'_{ij})$$

Cette égalité permet de démontrer l'égalité suivante, à la base de l'analyse de variance :

$$\sum_{j=1}^p \sum_{i=1}^n (Y_{ij} - Y'_{ij})^2 = \sum_{j=1}^p \sum_{i=1}^n (Y_{ij} - Y_{im})^2 + \sum_{j=1}^p \sum_{i=1}^n (Y_{im} - Y'_{ij})^2$$

Où Y_{im} est la moyenne de du niveau i.

Nous pouvons aussi écrire : Erreur Résiduelle = Erreur Expérimentale + Erreur due au modèle.

Pour plus de commodité, cette équation est écrite sous la forme de Somme des carrés des écarts : $SCE_r = SCE_e + SCE_{nl}$

Avec :

Somme des carrés des écarts résiduels : $SCE_r = \sum_{j=1}^p \sum_{i=1}^n (Y_{ij} - Y'_{ij})^2$

Somme des carrés des écarts due à une erreur expérimentale : $\sum_{j=1}^p \sum_{i=1}^n (Y_{ij} - Y_{im})^2$

Somme des carrés des écarts due à une erreur de modèle : $\sum_{j=1}^p \sum_{i=1}^n (Y_{im} - Y'_{ij})^2$

Les variances et les degrés de liberté pour chaque source de variation sont regroupés dans le tableau suivant :

Sources de variation	SCE	DDL	
Erreur de modèle(non linéaire)	SCE_{nl}	p-2	$S_l^2 = \frac{SCE_{nl}}{p-2}$
Expérimentale	SCE_e	N-p	$S_e^2 = \frac{SCE_e}{N-p}$

Résiduelle	SCE_r	N-2	$S_r^2 = \frac{SCE_r}{N-2}$
------------	---------	-----	-----------------------------

Tableau 5 : ANOVA2 (validité de droite de régression)

- **Etude de la justesse :**
- ✓ **Définition :**

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

- ✓ **Protocole et base de calculs :**

Il est tout d'abord nécessaire de calculer le recouvrement R pour chaque quantité trouvée d'après la formule suivante :

$$R(\%) = \frac{\text{Quantité trouvée}}{\text{Quantité introduite}} * 100$$

- ❖ **Test d'homogénéité des variances :**

On vérifie l'homogénéité des variances des recouvrements par l'utilisation de test de Cochran.

- ❖ **Test d'homogénéité des moyennes :**

On procède à une analyse de variance pour vérifier s'il existe l'effet de variation des moyennes de recouvrement des différents niveaux.

- ❖ **Estimation de recouvrement moyenne :**

Après avoir vérifié le test d'homogénéité des moyennes des recouvrements, il est possible de calculer la valeur moyenne R_m et son intervalle de confiance IC(R) d'après la formule suivante :

$$IC(R) = R_m \pm \frac{t(\alpha; N - 1)}{\sqrt{n}} * S_t$$

$$S_t = \sqrt{\sum \sum (Y_{ij} - Y_m)^2}$$

Avec :

N : nombre total des résultats ;

S_t : écart-type total ;

$t(\alpha ; N-1)$: valeur lue dans la table de student.

c. Etape3 : Etude de l'erreur aléatoire :

- **Principe général :**

Une erreur est aléatoire lorsque d'une mesure à l'autre, la valeur obtenue peut être surévaluée ou sou évaluée par rapport à la valeur réelle

L'erreur aléatoire est approchée à partir des études de fidélité. La fidélité est calculée selon une méthodologie pouvant s'appliquer dans diverses conditions expérimentales, comprises entre celles de la répétabilité, et celles de la reproductibilité, qui constituent les conditions extrêmes de sa mesure.

L'étude de fidélité est un des éléments indispensable à l'étude de l'incertitude de mesure.

- ✓ **Définition de fidélité :**

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

Note 1 : La fidélité dépend uniquement de la distribution des erreurs aléatoires et n'a aucune relation avec la valeur vraie ou spécifiée.

Note 2 : La mesure de fidélité est exprimée à partir de l'écart type des résultats d'essais.

Note 3 : 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 et de reproductibilité sont des ensembles particuliers de conditions extrêmes.

Dans la pratique, on parlera de fidélité pour toutes les conditions expérimentales comprises entre les conditions de répétabilité et celles de reproductibilité.

L'étude de fidélité peut a priori s'appliquer sans difficulté à toutes les méthodes quantitatives. Dans de nombreux cas, la fidélité n'est pas constante sur toute la gamme de validité de la méthode. Il convient alors de définir plusieurs « niveaux de gamme », dans lesquels il pourra être raisonnablement considéré que la fidélité est assimilable à une constante. Le calcul de fidélité sera alors réitéré pour chaque niveau de gamme.

➤ Procédure et base de calculs:

Pour l'étude de fidélité on va prendre seulement un seul niveau de concentration (C=10mg/l), dont lequel on va effectuer traiter les échantillons de la même façon que pour l'étude de justesse mais ici on va répéter les mesures dans trois dates différents (nombre de jours=3).

Pour étudier la fidélité on va passer par les étapes suivantes :

❖ Test d'homogénéité des variances des recouvrements aberrante:

Le test de Cochran permet d'identifier une ou des variances aberrantes dont la valeur est exceptionnellement grande ou petit vis-à-vis des variances autres séries.

❖ Recherche d'une moyenne des recouvrements aberrants « Test de Grubbs simple » :

Ce test permet d'identifier une ou des séries suspectes dont la moyenne est grande ou petit vis-à-vis des moyennes des autres séries.

$$G_1 = \frac{|Y_{im} - Y_m|}{S_{y_i}}$$

Y_{im} : moyenne de la série suspectée ;

Y_m : moyenne calculée total des N valeurs (moyenne des moyennes).

S_{y_i} : l'écart type estimé à partir des p moyennes

La valeur G ainsi calculée est comparée à la valeur lue dans un tableau de Grubbs pour la probabilité considérée.

- ✚ Si la valeur de G calculé est inférieur ou égal à la valeur lue dans la table, alors la moyenne testée est considérée comme correcte au seuil de probabilité considéré (5%) ;
- ✚ Sinon la moyenne est dite suspecte et les valeurs de la série incriminée doivent être testées.

❖ Estimation de l'écart type de répétabilité et dereproductibilité intralaboratoire :

L'écart type de répétabilité est calculé par la formule suivante :

$$S_r = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n S_i^2}{p}}$$

L'écart type de reproductibilité intralaboratoire est calculé par la formule suivante :

$$S_{RI} = \sqrt{S_r^2 + S_l^2}$$

Avec :

$$S_l^2 = \frac{S_d^2 - S_r^2}{n}$$

$$S_d^2 = \left(\frac{1}{p} - 1\right) * \left[\sum_{i=1}^p ni(Y_{im} - Y_m)^2 \right]$$

❖ Estimation de répétabilité et de reproductibilité intralaboratoire :

La répétabilité ou limite de répétabilité qui est l'écart maximum au niveau de confiance de 95% entre deux résultats obtenues dans des conditions de répétabilité est calculée par la formule suivante :

$$r = 2.83 * S_r$$

La reproductibilité intralaboratoire qui est l'écart maximum au niveau de confiance de 95% est calculée par la formule suivante :

$$RI = t(95\%; N - p) * \sqrt{2} * S_{RI}$$

Remarque : si $RI < r$, on prend $RI = r$.

On exprime les erreurs de répétabilité et de la reproductibilité intralaboratoire sous forme de coefficient de variation.

$$CV_r = \frac{S_r}{Y_m} * 100 \quad \text{et} \quad CV_{RI} = \frac{S_{RI}}{Y_m} * 100$$

Conclusion :

Si le coefficient de variation de répétabilité et de reproductibilité est inférieur à 2% on peut conclure que la méthode est fidèle.

PARTIE 2 : ÉTUDE EXPÉRIMENTALE

A. Dosage des silicates par spectrométrie d'absorption moléculaire

Sur terre, le silicium est le deuxième élément en abondance après l'oxygène. Il se présente principalement sous forme d'oxydes dans les minéraux. Les silicates sont faiblement solubles dans l'eau et proviennent de la dégradation des minéraux silicatés. Dans l'eau, on les trouve sous forme colloïdale ou soluble, et leur concentration varie normalement entre 5 et 25 mg/l. Dans les eaux salées, le silicium est essentiel à la croissance des diatomées et du plancton, à la base de la chaîne alimentaire.

I. Domaine d'application de la méthode:

Cette méthode sert à déterminer la concentration de la silice réactive dans les eaux naturelles et dans l'eau potable.

La plage d'étalonnage se situe entre 0 et 20 mg/l. Le domaine d'application peut être étendu en effectuant les dilutions appropriées.

II. Principe :

L'acide molybdique, en présence d'ions silicates à un pH = 1.2, produit une coloration jaune due au complexe silico-molybdique susceptible d'un dosage colorimétrique à la longueur d'onde de 410nm.

La couleur jaune développée grâce aux ajouts d'acide et de molybdate a une stabilité limitée dans le temps, mais cette méthode permet d'analyser les eaux sans dilution grâce à son domaine d'application, et cela rapidement.

III. Interférences :

Des interférences peuvent provenir de la verrerie, de l'eau utilisée, des tannins, de quantités importantes de fer, de la couleur, de la turbidité, des sulfites et des phosphates. L'utilisation d'acide oxalique permet d'éliminer les interférences causées par les phosphates et de diminuer celles causées par les tannins.

IV. Appareillage et matériels :

- ✓ Spectrophotomètre UV-visible
- ✓ Fiole jaugée de 1l en téflon
- ✓ Fioles jaugées de 100 ml en téflon
- ✓ Cylindre gradué de 100 ml en plastique
- ✓ Pipettes graduées en plastique.

V. Réactifs et étalons :

Lorsque l'utilisation de réactifs commerciaux de qualité particulière est nécessaire, une mention à cet effet est ajoutée après le nom du produit.

L'eau utilisée pour la préparation des solutions étalons est de l'eau déminéralisée ultrapure.

Les réactifs nécessaires au dosage des silicates sont :

- ✓ Molybdate d'ammonium $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$;
- ✓ Acide chlorhydrique (HCl) concentré ;
- ✓ Acide oxalique $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$;

1. Mode opératoire :

i. Préparation de solution de molybdate d'ammonium à 10% :

Dissoudre 100g de molybdate d'ammonium dans 1000ml d'eau distillée.

Cette solution est stable pendant une semaine.

ii. Préparation de solution d'acide chlorhydrique de concentration 3.85mol/l :

Introduire dans un bêcher d'un litre 500ml d'eau distillée et y ajouter 500 ml d'acide chlorhydrique à 37%, puis compléter à 1000ml avec l'eau distillée.

iii. Préparation de solution d'acide oxalique à 10% :

Dissoudre 10g d'acide oxalique dans 100ml d'eau distillée.

iv. Préparation des étalons :

- ✓ Solution étalon mère à 1g/l de silice :

Solution préparée à partir d'une solution commerciale

- ✓ Solution étalon intermédiaire à 100mg/l :

Introduire 10ml de la solution étalon 100mg/l dans une fiole de 100ml et compléter avec de l'eau distillée.

Préparer des étalons de concentration de : 0, 0.5, 1, 5, 10, et 15mg/l de silice.

2. Courbe d'étalonnage :

Dans une série de fioles jaugées numérotés, introduire successivement les réactifs :

Numéro de fiole	Témoin	1	2	3	4	5
Solution étalon file (ml)	0	0.5	1	5	10	15
Eau distillée (ml)	100	99.5	99	95	90	85
Verser les solutions dans des béchers de 250 ml						
Solution de Molybdate d'ammonium (ml)	4	4	4	4	4	4
Solution d'acide Chlorhydrique (ml)	2	2	2	2	2	2
Agiter et attendre cinq minutes						
Solution d'acide Oxalique (ml)	3	3	3	3	3	3
Agiter et attendre une minute						

Tableau 6: courbe d'étalonnage des silicates

VI. Dosage :

Mettre le spectrophotomètre sous tension et laisser stabiliser pendant un minimum de 10 minutes.

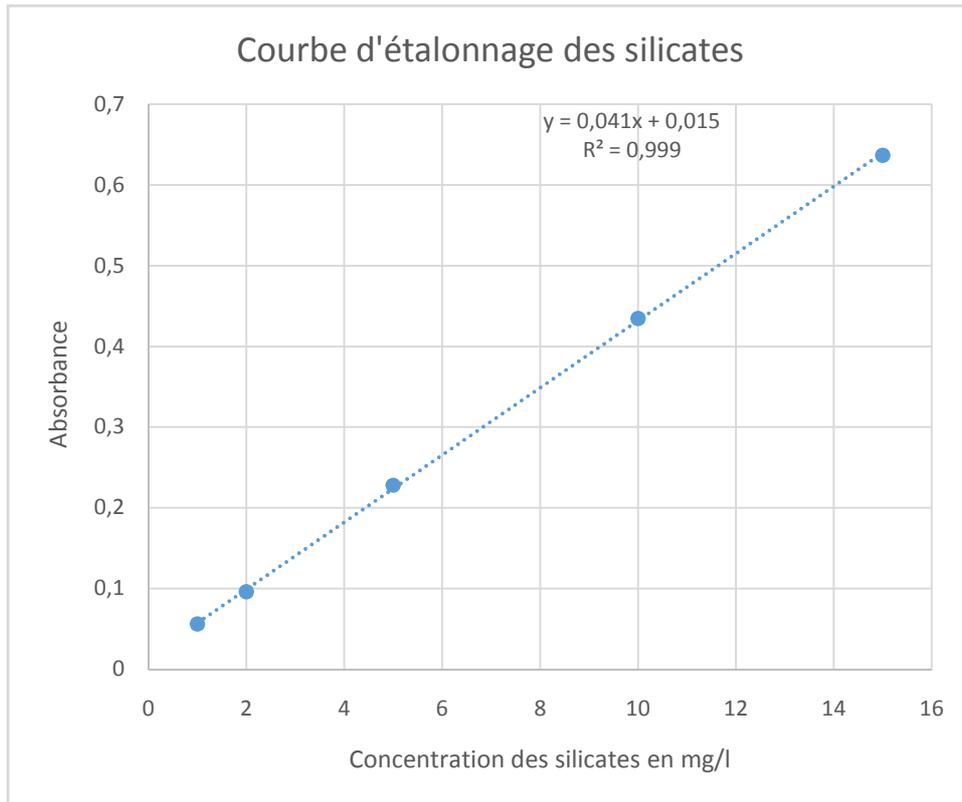
Établir le dosage en mode absorbance avec la fonction « Changer mode ».

Fixer la longueur d'onde à 410 nm avec la fonction « Fixer nm ».

VII. Expression des résultats :

La concentration d'un échantillon est obtenue par une régression linéaire des concentrations par rapport à l'absorbance des étalons. La courbe d'étalonnage et le calcul des concentrations, exprimées en mg/l SiO₂, sont établis à l'aide du logiciel Excel.

Courbe d'étalonnage



B. Validation de la méthode d'analyse des silicates, basée sur la courbe d'étalonnage :

La validation interne d'une méthode de chimie analytique passe par l'estimation de l'erreur, ou biais systématique, et de l'erreur aléatoire, qu'il faut combiner pour vérifier si la méthode remplit les objectifs qui lui ont été assignés.

Pour l'étude de validation de méthode d'analyse des silicates on va passer par trois étapes et ceci par l'évaluation des paramètres suivants :

- ✓ **La limite de détection et de quantification ;**
- ✓ **La linéarité ;**
- ✓ **La justesse ;**
- ✓ **La fidélité.**

I. Détermination de champs d'application de méthode de dosage des silicates:

Le champ d'application de la méthode correspond à la détermination de limite de détection et la limite de quantification. Les deux limites sont déterminées en utilisant les données obtenues par l'étude de linéarité. Les paramètres concernés pour la détermination de ces deux limites sont présentés dans le tableau suivant :

a	S_r	S_b
0.0415	0.0001316	0.0159

Tableau 7 : valeurs des paramètres pour la détermination de LD et LO

A partir de ces résultats on calcule la valeur de limite de détection et de quantification :

Les valeurs des deux limites sont présentées dans le tableau suivant :

Limite de détection(mg/l)	Limite de quantification(mg/l)
0.025	0.083

Tableau 8 : valeurs de LD et LO obtenue par l'étude linéarité

II. Etude de l'erreur systématique :

1. Etude de linéarité :

L'étude de linéarité a pour objectif de déterminer la droite dite droite d'étalonnage qui caractérise le domaine de travail qui est basée sur la méthode des moindres carrés.

Le nombre des niveaux utilisées doit être au moins égale à cinq dont les niveaux de concentration sont régulièrement répartie sur le domaine de travail et de procéder à des répétitions pour chaque niveau (au minimum 3 séries par niveau).

Pour notre sujet on choisit de travailler sur :

- Nombre de niveaux : $K=5$;
- Nombre de répétitions : $n=3$.

Les résultats des expériences sont présentés dans le tableau suivant :

Niveaux	Concentration des étalons X_{ij} en (mg/l)	Absorbances mesuré Y_{ij} en (mg/l)	$(X_{ij}-X_m)^2$	$(Y_{ij}-Y_m)^2$	$(X_{ij}-X_m)*(Y_{ij}-Y_m)$
1	1	0,056	31,360	0,055	1,311
	1	0,055	31,360	0,055	1,314
	1	0,056	31,360	0,055	1,311
2	2	0,096	21,160	0,038	0,891
	2	0,096	21,160	0,038	0,891
	2	0,098	21,160	0,037	0,882
3	5	0,228	2,560	0,004	0,098
	5	0,228	2,560	0,004	0,098

	5	0,227	2,560	0,004	0,100
4	10	0,435	11,560	0,021	0,493
	10	0,435	11,560	0,021	0,493
	10	0,430	11,560	0,020	0,477
5	15	0,634	70,560	0,118	2,889
	15	0,639	70,560	0,122	2,934
	15	0,634	70,560	0,118	2,889
	6,6	0,28971333	411,6	0,708	17,07368
	X_m	Y_m	SCE_x	SCE_y	SPE_{xy}

Tableau 9 résultats de l'étude de linéarité

Avec :

X_{ij} : concentration des étalons de travail ;

Y_{ij} : concentration en silicates déterminées à partir de courbe d'étalonnage ;

X_m : moyenne des X_{ij} ;

Y_m ; moyenne des Y_{ij} ;

SCE_x : somme des carrées des écarts des X_{ij} ;

SCE_y : somme des carrées des écarts des Y_{ij} ;

SPE_{xy} : produits des sommes des écarts.

Pour étudier la linéarité de la méthode de dosage des silicates on va effectuer les tests suivants :

- ❖ Vérifier l'homogénéité des variances entre les différents niveaux par l'application de test de COCHRAN ;
- ❖ Déterminer les paramètres de droite de régression ;
- ❖ Déterminer les intervalles de confiances de pente et de l'ordonnée à l'origine
- ❖ Vérifier l'existence d'une pente significatif par l'application de test de Fisher(ANOVA1) ;
- ❖ Vérifier la validité de droite d'étalonnage par l'application de test de Fisher(ANOVA2).

i. Test de vérification de l'homogénéité des variances :

Ce test permet de vérifier l'homogénéité des variances des concentrations déterminées à partir de droite d'étalonnage, c'est-à-dire de vérifier que ces valeurs est peu différents, et ceci par l'application de test de Cochran.

Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau suivant :

test de COCHRAN			
S^2_{max}	Somme(S_i^2)	C_0 calculé	C(5% ;3 ;5)
$9,36.10^{-06}$	0,00002	0,49	0.684

Tableau 10 : résultats de l'application de test de COCHRAN

📊 Interprétation statistique :

La valeur de $C_{calculé}$ est bien inférieur à la valeur lue sur la table de COCHRAN on conclue donc que les variances des différents niveaux est considéré comme homogène.

ii. Détermination des paramètres de droite de régression :

A partir des résultats de tableau 5 on va calculer les valeurs de la pente, de l'ordonnée à l'origine et de leurs écart type ainsi que le coefficient de corrélation

Les résultats sont présentés dans le tableau suivant :

a	sa ²	b	sb ²	R	Sr
0.0145	0.0001	0.0159	0.0139	0.9999	0.0027

Tableau 11 : calcul des paramètres de droite de régression

Avec :

- a : pente de la droite de régression ;
- b : ordonnée à l'origine de droite de régression ;
- Sa : écart type de la pente ;
- Sb : écart type de l'ordonnée à l'origine ;
- r : coefficient de corrélation entre X_{ij} et Y_{ij} .

iii. Détermination des intervalles de confiance de la pente et de l'ordonnée à l'origine :

La détermination de l'intervalle de confiance permet de vérifier que la valeur trouvée est incluse dans le domaine de confiance.

Les résultats sont présentés dans les tableaux suivants :

a	Sa	N	t(0,05,13)	t*Sa	a _{min}	a _{max}
0.0415	0,00013	15	2.16	0.0003	0.0412	0.0418

Tableau12 : intervalle de confiance de la pente

b	S _b	N	t(5% ;13)	t*S _b	b _{min}	b _{max}
0.0159	0.0103	15	2,16	0.0223	-0.0064	0.0384

Tableau 13 : intervalle de confiance de l'ordonnée à l'origine

Avec :

a_{min} et a_{max} sont les bornes de l'intervalle de confiance de la pente ;

b_{min} et b_{max} sont les bornes de l'intervalle de confiance sur l'ordonnée à l'origine.

Interprétation :

La valeur de la pente et de l'ordonnée à l'origine est incluse dans l'intervalle de confiance on peut dire que les valeurs sont significativement vraie à un niveau de confiance de 5%.

iv. Vérification de l'existence d'une pente significative :

Ce test consiste à vérifier l'existence d'une pente significative c'est-à-dire de s'assurer que la pente provient bien de la régression et non des erreurs, ce test est appelé test de validité de régression.

Les résultats utilisés pour effectuer ce test sont présentés dans le tableau suivant :

Niveaux	X_{ij}	Y_{ij}	Y'_{ij}	$(Y'_{ij}-Y_{ij})^2$	$(Y'_{ij}-Y_m)^2$
1	1	0,056	0,054554	0,000001	0,055300
	1	0,055	0,054554	0,000000	0,055300
	1	0,056	0,054554	0,000001	0,055300
2	2	0,096	0,096319	0,000000	0,037401
	2	0,096	0,096319	0,000000	0,037401
	2	0,098	0,096319	0,000003	0,037401
3	5	0,228	0,221615	0,000043	0,004637
	5	0,228	0,221615	0,000043	0,004637
	5	0,227	0,221615	0,000029	0,004637
4	10	0,435	0,430442	0,000019	0,019805
	10	0,435	0,430442	0,000019	0,019805
	10	0,430	0,430442	0,000000	0,019805
5	15	0,634	0,639269	0,000031	0,122189
	15	0,639	0,639269	0,000000	0,122189
	15	0,634	0,639269	0,000031	0,122189
	6,6	0,290		0,000222	0,717998
	X_m	Y_m		SCE_r	SCE_l

Tableau 14 : résultats pour la vérification de l'existence d'une pente significatif

Avec :

Y'_{ij} : valeurs de Y_{ij} calculés à partir de droite de régression ;

SCE_r : somme des carrés des écarts résiduels ;

SCE_l : somme des écarts dues à la régression linéaire

Ces résultats sont utilisés pour effectuer l'analyse de variance (ANOVA1) :

source de variation	SCE	DDL	Variances	F1	F(5%,1,N-2)
Résiduelle	0,00022151	13	0,000017	42138,24	4,67
régression linéaire	0,71799833	1	0,7179983		
Totale	0,71821984	14			

Tableau 15 : vérification de l'existence d'une pente significatif par le test de Fisher

Avec :

F_{nl} : valeur de ficher calculé : $F_l = \frac{S_l^2}{S_r^2}$

S_l^2 : variance de régression ;

S_r^2 : variance résiduel

$F(5\% ; 3 ; 20)$: valeur lue sur la table de ficher.

Interprétation :

D'après le tableau 11 on observe que la valeur F_l de ficher calculée est bien supérieur à la valeur critique $F(5\% ; 1 ; 13)$ lue sur la table de ficher on conclue donc que le test est significatif est donc une dépendance linéaire au seuil de probabilité considéré ($\alpha=5\%$).

v. Vérification de validé de la droite d'étalonnage

Ce test consiste à vérifier la validité de la droite de régression c'est-à-dire de s'assurer que la variance caractérisant l'erreur due au choix de modèle est bien inférieure à l'erreur expérimentale.

Les résultats de test de validé de droite sont présentées dans le tableau suivant :

Source de variation	SCE	DDL	Variance	F_{nl}	F(0,05;3;10)
Résiduel	0,000221508	13	1,70391E-05	3,332065874	3,71

Expérimentale	0,58255252	10	0,058255252	
Erreur modèle(non linéaire)	0,582331012	3	0,194110337	

Tableau 16 : vérification de la validité de droite de régression par le test de Fisher

D'après les résultats illustrés dans le tableau précédent, la valeur F_{nl} calculé est bien inférieur à la valeur F (5% ;3 ;20) lue sur la table de Fisher, on conclue que le test est n'est pas significatif. Donc l'erreur due au modèle choisie est négligeable.

Décision :

D'après les résultats obtenus par l'étude de linéarité on peut dire que la méthode est linéaire dans le domaine de concentration choisie (0-20mg/l).

2. Etude de justesse :

Pour continuer l'étude de l'erreur systématique il faut étudier aussi la justesse de méthode, pour cela on va utiliser les mêmes données utilisées pour l'étude de linéarité, et à partir de ces données on calcule le pourcentage de recouvrement.

Les résultats sont présentés dans le tableau suivant :

Niveaux	R _{ij} (%)	Y _{im}	S _i ²
1	101,71	101,30	0,496
	100,49		
	101,71		
2	100,12	100,93	1,983
	100,12		
	102,56		
3	104,54	104,34	0,114
	104,54		
	103,95		
4	102,66	102,27	0,457
	102,66		
	101,49		
5	100,78	101,07	0,248
	101,64		
	100,78		

Tableau17 : valeurs de taux de recouvrement

i. Test de vérification d'homogénéité des variances :

Les résultats de vérification de l'homogénéité de variances obtenus par l'application de test de COCHRAN est illustré dans le tableau suivant :

test de COCHRAN			
S _{max} ²	Somme(S ²)	C ₀ (calculé)	C (5% ;3 ;5)
1.983	3,297	0.601	0.684

Tableau 18 : vérification de l'homogénéité des variances de recouvrement

Puisque la valeur de C₀ calculée est inférieure à C(5% ;3 ; 5) lue sur la table de Cochran, donc l'ensemble des variances sont considérés homogènes au seuil de probabilité de 5%.

ii. Test de vérification d'homogénéité des moyennes par le test de Fisher :

Le test Fisher est utilisé pour vérifier que les erreurs entre les groupes ne diffèrent pas.

Pour effectuer le test de Fisher il faut d'abord calculer la somme des carrés des écarts total et résiduel.

Le tableau suivant représente les résultats de calcul :

Niveaux	$R_{ij}(\%)$	Y_{im}	$(R_{ij}-Y_m)^2$	$(R_{ij}-Y_{im})^2$
1	101,707	101,301	0,076	0,165
	100,488		2,235	0,661
	101,707		0,076	0,165
2	100,122	100,935	3,462	0,661
	100,122		3,462	0,661
	102,561		0,334	2,644
3	104,537	104,341	6,523	0,038
	104,537		6,523	0,038
	103,951		3,875	0,152
4	102,659	102,268	0,457	0,152
	102,659		0,457	0,152
	101,488		0,245	0,609
5	100,780	101,068	1,445	0,083
	101,642		0,116	0,330
	100,780		1,445	0,083
		101,983	3,730	6,595
		Y_m	SCE_t	SCE_r

Tableau 19 : résultats utiles pour la vérification d'homogénéité des moyennes

Les résultats énoncés dans le tableau précédant sont utilisés pour vérifier l'homogénéité des moyennes
Le tableau ci-après illustre les résultats de test de Fisher :

Source de variation	SCE	DDL	Variances	F_l	$F_{(5\%, 4, 10)}$
Expérimentale	6,595	10	0,6595	1,150	3,48
Factorielle	4,136	4	0,539		
Totale	30,730	14			

Tableau 20 : vérification de l'homogénéité des moyennes

La valeur de Fisher calculé est inférieure à la valeur tabulée, donc on peut dire que les moyennes sont homogènes au risque de 5% considéré. On d'autres termes les variances des observations entre les groupes sont dues aux erreurs expérimentales.

Dans ce cas on pourra considérer une seule valeur de taux de recouvrement pour les cinq niveaux.

iii. Estimation du recouvrement moyenne et de son écart type :

Après avoir vérifié l'homogénéité des moyennes, le recouvrement moyen est calculé avec son intervalle de confiance et les résultats sont présentés dans le tableau suivant :

N	Y_m	S_t	t (5% ; 14)	ICR	
15	100,03	1,3684	2,1447867	min	Max
				99,74	100,33

Tableau 21 : estimation de recouvrement moyen et de son intervalle de confiance

Décision :

Le taux de recouvrement varie entre 99.74% et 100.33%, la valeur 100 couvre ce domaine la méthode donc est juste.

III. Etape 3 : étude de l'erreur aléatoire :(étude de fidélité)

Pour étudier la fidélité nous avons effectué des analyses sur la gamme d'étalonnage de concentration de 5mg/l. Avec trois opérateurs différents (p=3) dans le même jour chacun d'eux réalise le même nombre de répétitions (n=3) sur l'échantillon sujet d'étude.

Les résultats obtenus de l'étude la répétabilité et de reproductibilité intralaboratoire sont représentés dans le tableau suivant :

Séries	Concentration introduite	Absorbance	concentration retrouvée	R(%)	Y_{im}	S_i^2
1	5	0,247	4,757	99,143	99,007	0,056
	5	0,246	4,737	98,735		
	5	0,247	4,757	99,143		
2	5	0,26	5,022	100,449	100,449	0,167
	5	0,261	5,043	100,857		
	5	0,259	5,002	100,041		
3	5	0,255	4,920	98,408	98,680	0,056
	5	0,256	4,941	98,816		
	5	0,256	4,941	98,816		

Tableau 22 : Résultats utile pour l'étude de fidélité

1. Vérification de l'homogénéité des variances :

Les résultats de test de Cochran est illustré dans le tableau suivant :

test de Cochran			
$\text{som}S_i^2$	$S_i^2 \text{max}$	$C_0 \text{cal}$	$C(5\%;3;3)$
0,2776621	0,1665973	0,6	0,871

Tableau23 : Résultats de test d'homogénéité des variances pour la fidélité

D'après ces résultats on remarque que C_0 calculé est bien inférieur à $C(5\%;5;3)$, donc on peut conclure que les variances des trois opérateurs est homogènes au seuil de 5%.

2. Vérification de l'homogénéité des moyennes des trois niveaux :

L'homogénéité des moyennes est vérifier par le test de Grubbs, et ceci pour vérifier que les erreurs inter et intra-groupe ne diffèrent pas ; ce test doit être non significatif au seuil de 5%.

Les résultats de ce test sont présentés dans le tableau suivant :

TEST DE GRUBBS	Test des moyennes		G1 _{calculé}	G _{table} (5%, 3)
	Max [y _{i moy}]	100,45	0,87	1,155
	Min [y _{i moy}]	95,01	1,09	
	Test des valeurs suspectes		G2 _{calculé}	G _{table} (5%, 3)
	Série incriminée :			
	Max [y _j]	100,86	1,000	2,020
	Min[y _j]	100,041	1,000	

Tableau 22 : Résultats de test de vérification de l'homogénéité des moyennes

D'après les valeurs de G on voit que les valeurs de G₁, calculées est bien inférieure aux valeurs lues sur la table de Grubbs, on peut dire que les moyennes des trois groupes sont homogènes, ainsi les valeurs de G₂ sont inférieures à la valeur de G₂ tabulée, donc les résultats de série incriminés est considérés comme homogènes.

Le test de Grubbs appliqué aux résultats de fidélité montre qu'il n'existe aucune valeur aberrante.

Après avoir vérifié l'homogénéité des variances par le test de Cochran et l'homogénéité des moyennes par le test de Grubbs, ces résultats seront utilisés pour estimer la fidélité et la reproductibilité intralaboratoire par le calcul de leurs coefficients de variations.

3. Estimation de fidélité et de reproductibilité intralaboratoire :

La fidélité de la méthode est considérée comme satisfaisante lorsque les valeurs de coefficients de variations de répétabilité et de reproductibilité intralaboratoire est inférieure au seuil de répétabilité et de reproductibilité intralaboratoire.

Les résultats de calculs sont présentés dans les tableaux suivants :

Séries	n _i	n _i ²	y _{ij}	y _i	n _i (y _i - y) ²	SCE	S _i ²
1	3	9	99,224	99,961	,21	0,777	0,389
			99,816				
			100,041				
2	3	9	100,449	100,449	1,2495	0,333	0,167
			100,857				
			100,041				
3	3	9	100,408	100,013	0,222	0,111	0,056
			99,816				
			99,816				
					100,475	1,5438	1,222
					SCE _d	SCE _r	

Tableau 24 : résultats utiles pour le calcul de répétabilité et de reproductibilité intralaboratoire

Les résultats de calcul de répétabilité sont présents dans le tableau suivant :

Répétabilité	Variance (S_r^2)	$t_{(95\%, 8)}$	Seuil de répétabilité	CVR
	0.12	2.036	0.63	0.34

Tableau 24 : Résultats de calcul de fidélité

Puisque la valeur de coefficient de variation de répétabilité est inférieure à 2%, donc la méthode est répétable.

Les résultats de calcul de reproductibilité sont donnés dans le tableau ci-après :

Reproductibilité intralaboratoire	N	S_d^2	S_L^2	S_R^2	CVR
	7	1,00	0,03	0,14	
	$t_{(95\%, 8)}$		Seuil de reproductibilité		
	2,045		0.87		

Tableau : 25 Résultats de calcul de reproductibilité intralaboratoire

La valeur de coefficient de variation de reproductibilité intralaboratoire est bien inférieur à au seuil considéré qui est de 2%, donc la méthode est reproductible.

Conclusion :

Selon les résultats de l'étude de fidélité on peut conclure que la méthode est fidèle.

Conclusion générale

La validation des méthodes d'analyses est devenue maintenant une obligation pour tous les laboratoires d'analyses pour assurer au consommateur des résultats fiables. Elle est considérée comme une moyenne de justification qui fait appel à des démarches statistiques bien maîtrisées, elle est définie comme étant la procédure par laquelle on démontre par des preuves expérimentales que cette méthode répond aux exigences de l'usage à laquelle elle est destinée

L'objectif de mon stage réalisé au sein de laboratoire de contrôle de qualité des eaux à Meknès est la validation de la méthode de dosage des silicates par spectrophotométrie d'UV-Visible basée sur la courbe d'étalonnage, par l'étude de l'erreur systématique et de l'erreur aléatoire et on détermine plusieurs paramètres tels que : la limite de détection et de quantification, la linéarité, la justesse et la fidélité. Nous pouvons déduire que :

- la limite de quantification de la méthode est de l'ordre de : 0.09mg/l,
- La limite de linéarité est de l'ordre de 15mg/l,
- la linéarité de la méthode est considérée satisfaite au niveau de confiance de 5%,
- l'étude de la justesse de méthode montre que la méthode d'analyse est juste,
- l'étude de la fidélité montre que la méthode est fidèle.

D'après les résultats obtenus suite à l'étude de certains paramètres tel que la limite de détection et de quantification, la linéarité, la justesse et la fidélité, on peut conclure que la méthode de dosage des silicates par spectrophotométrie d'UV-Visible basée sur la droite de régression est validée dans le domaine de concentration étudiée (0-15mg/l) au seuil de 5%, ce qui permet de conclure que cette méthode peut donner des résultats fiables lors de son utilisation comme méthode de routine au sein du laboratoire.

Bibliographie

caractérisation physico-chimique des eaux de usées urbaines de la ville de Mechraa Belksiri
KH EL KHOKH. - 2011.

NM:03.7.013. Norme Marocain, qualité des eaux d'alimentation humaine, détermination des sulfates, élaborée par le comité technique de normalisation SNIMA,1990.

NM:03.7.013.. - MAROC : [s.n.], 1990.

Qualité de l'eau. **8466-1 ISO.**

validation statistique de la méthode d'analyse des nitrites par spectrophotométrie UV-Visible. **Nisrine IDRISSE. - FSTfes : [s.n.], 2012.**

Norme NF V03-110, Procédure de validation intralaboratoire d'une méthode alternative par rapport à une méthode de référence.

Norme NF V03-115, Guide pour l'utilisation des matériaux de référence.

Norme ISO 11095, Etalonnage linéaire utilisant des matériaux de référence.

Norme ISO 8466-1, Qualité de l'eau – Etalonnage et évaluation des méthodes d'analyse et estimation des caractères de performance

Norme ISO 57025, Exactitude des résultats et méthodes de mesure

- **table de Fisher**

Pour qu'un coefficient de régression multiple, par exemple, soit significatif, F calculé doit dépasser F lu dans la table pour le risque d'erreur de 5 % (le seul donné ici); deux catégories de degrés de liberté déterminent F :

— v_1 : nombre de degrés de liberté pour la plus faible des deux variances;

— v_2 : nombre de degrés de liberté pour la plus forte des deux variances.

Pour $\alpha = 0,05$:

$v_1 \rightarrow$ $v_2 \downarrow$	1	2	3	4	5	6	8	12	24	∞
1	161,4	199,5	215,7	224,6	230,2	234,0	238,9	243,9	249,0	254,3
2	18,51	19,00	19,16	19,25	19,30	19,33	19,37	19,41	19,45	19,50
3	10,13	9,55	9,28	9,12	9,01	8,94	8,84	8,74	8,64	8,53
4	7,71	6,94	6,59	6,39	6,26	6,16	6,04	5,91	5,77	5,63
5	6,61	5,79	5,41	5,19	5,05	4,95	4,82	4,68	4,53	4,36
6	5,99	5,14	4,76	4,53	4,39	4,28	4,15	4,00	3,84	3,67
7	5,59	4,74	4,35	4,12	3,97	3,87	3,73	3,57	3,41	3,23
8	5,32	4,46	4,07	3,84	3,69	3,58	3,44	3,28	3,12	2,93
9	5,12	4,26	3,86	3,63	3,48	3,37	3,23	3,07	2,90	2,71
10	4,96	4,10	3,71	3,48	3,33	3,22	3,07	2,91	2,74	2,54
11	4,84	3,98	3,59	3,36	3,20	3,09	2,95	2,79	2,61	2,40
12	4,75	3,88	3,49	3,26	3,11	3,00	2,85	2,69	2,50	2,30
13	4,67	3,80	3,41	3,18	3,02	2,92	2,77	2,60	2,42	2,21
14	4,60	3,74	3,34	3,11	2,96	2,85	2,70	2,53	2,35	2,13
15	4,54	3,68	3,29	3,06	2,90	2,79	2,64	2,48	2,29	2,07
16	4,49	3,63	3,24	3,01	2,85	2,74	2,59	2,42	2,24	2,01
17	4,45	3,59	3,20	2,96	2,81	2,70	2,55	2,38	2,19	1,96
18	4,41	3,55	3,16	2,93	2,77	2,66	2,51	2,34	2,15	1,92
19	4,38	3,52	3,13	2,90	2,74	2,63	2,48	2,31	2,11	1,88
20	4,35	3,49	3,10	2,87	2,71	2,60	2,45	2,28	2,08	1,84
21	4,32	3,47	3,07	2,84	2,68	2,57	2,42	2,25	2,05	1,81
22	4,30	3,44	3,05	2,82	2,66	2,55	2,40	2,23	2,03	1,78
23	4,28	3,42	3,03	2,80	2,64	2,53	2,38	2,20	2,00	1,76
24	4,26	3,40	3,01	2,78	2,62	2,51	2,36	2,18	1,98	1,73
25	4,24	3,38	2,99	2,76	2,60	2,49	2,34	2,16	1,96	1,71
26	4,22	3,37	2,98	2,74	2,59	2,47	2,32	2,15	1,95	1,69
27	4,21	3,35	2,96	2,73	2,57	2,46	2,30	2,13	1,93	1,67
28	4,20	3,34	2,95	2,71	2,56	2,44	2,29	2,12	1,91	1,65
29	4,18	3,33	2,93	2,70	2,54	2,43	2,28	2,10	1,90	1,64
30	4,17	3,32	2,92	2,69	2,53	2,42	2,27	2,09	1,89	1,62
40	4,08	3,23	2,84	2,61	2,45	2,34	2,18	2,00	1,79	1,51
60	4,00	3,15	2,76	2,52	2,37	2,25	2,10	1,92	1,70	1,39
120	3,92	3,07	2,68	2,45	2,29	2,17	2,01	1,83	1,61	1,25
∞	3,84	2,99	2,60	2,37	2,21	2,09	1,94	1,75	1,52	1,00

Exemple de lecture

Pour $v_1 = 5$, $v_2 = 20$, F calculé doit être supérieur à 2,71 pour que le coefficient de régression soit jugé significatif, avec un risque d'erreur de 5 %.

table de Cochran

Table Critical values for the Cochran test for variance outliers

Degree of freedom $v = n - 1$.

Level of significance $\alpha = 0.01$

k	V_k													
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	16	36	144	∞
2	0.9999	0.9950	0.9794	0.9586	0.9373	0.9172	0.8988	0.8823	0.8674	0.8539	0.7949	0.7067	0.6062	0.5000
3	0.9933	0.9423	0.8831	0.8335	0.7933	0.7606	0.7335	0.7107	0.6912	0.6743	0.6059	0.5153	0.4230	0.3333
4	0.9676	0.8643	0.7814	0.7212	0.6761	0.6410	0.6129	0.5897	0.5702	0.5536	0.4884	0.4057	0.3251	0.2500
5	0.9279	0.7885	0.6957	0.6329	0.5875	0.5531	0.5259	0.5037	0.4854	0.4697	0.4094	0.3351	0.2644	0.2000
6	0.8828	0.7218	0.6258	0.5635	0.5195	0.4866	0.4608	0.4401	0.4229	0.4084	0.3529	0.2858	0.2229	0.1667
7	0.8376	0.6644	0.5685	0.5080	0.4659	0.4347	0.4105	0.3911	0.3751	0.3616	0.3105	0.2494	0.1929	0.1429
8	0.7945	0.6152	0.5209	0.4627	0.4226	0.3932	0.3704	0.3522	0.3373	0.3248	0.2779	0.2214	0.1700	0.1250
9	0.7544	0.5727	0.4810	0.4251	0.3870	0.3592	0.3378	0.3207	0.3067	0.2950	0.2514	0.1992	0.1521	0.1111
10	0.7175	0.5358	0.4469	0.3934	0.3572	0.3308	0.3106	0.2945	0.2813	0.2704	0.2297	0.1811	0.1376	0.1000
12	0.6528	0.4751	0.3919	0.3428	0.3099	0.2861	0.2680	0.2535	0.2419	0.2320	0.1961	0.1535	0.1157	0.0833
15	0.5747	0.4069	0.3317	0.2882	0.2593	0.2386	0.2228	0.2104	0.2002	0.1918	0.1612	0.1251	0.0934	0.0667
20	0.4799	0.3297	0.2654	0.2288	0.2048	0.1877	0.1748	0.1646	0.1567	0.1501	0.1248	0.0960	0.0709	0.0500
24	0.4247	0.2871	0.2295	0.1970	0.1759	0.1608	0.1495	0.1406	0.1338	0.1283	0.1060	0.0810	0.0595	0.0417
30	0.3632	0.2412	0.1913	0.1635	0.1454	0.1327	0.1232	0.1157	0.1100	0.1054	0.0867	0.0658	0.0480	0.0333
40	0.2940	0.1915	0.1508	0.1281	0.1135	0.1033	0.0957	0.0898	0.0853	0.0816	0.0668	0.0503	0.0363	0.0250
60	0.2151	0.1371	0.1069	0.0902	0.0796	0.0722	0.0668	0.0625	0.0594	0.0567	0.0461	0.0344	0.0245	0.0167
120	0.1225	0.0759	0.0585	0.0489	0.0429	0.0387	0.0357	0.0334	0.0316	0.0302	0.0242	0.0178	0.0125	0.0083
∞	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

Level of significance $\alpha = 0.05$

k	V_k													
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	16	36	144	∞
2	0.9985	0.9750	0.9392	0.9057	0.8772	0.8534	0.8332	0.8159	0.8010	0.7880	0.7341	0.6602	0.5813	0.5000
3	0.9669	0.8709	0.7977	0.7457	0.7071	0.6771	0.6530	0.6333	0.6167	0.6025	0.5466	0.4748	0.4031	0.3333
4	0.9065	0.7679	0.6841	0.6287	0.5895	0.5598	0.5365	0.5175	0.5017	0.4884	0.4366	0.3720	0.3093	0.2500
5	0.8412	0.6838	0.5981	0.5441	0.5065	0.4783	0.4564	0.4387	0.4241	0.4118	0.3645	0.3066	0.2513	0.2000
6	0.7808	0.6161	0.5321	0.4803	0.4447	0.4184	0.3980	0.3817	0.3682	0.3568	0.3135	0.2612	0.2119	0.1667
7	0.7271	0.5612	0.4800	0.4307	0.3974	0.3726	0.3535	0.3384	0.3259	0.3154	0.2756	0.2278	0.1833	0.1429
8	0.6798	0.5157	0.4377	0.3910	0.3595	0.3362	0.3185	0.3043	0.2926	0.2829	0.2462	0.2022	0.1616	0.1250
9	0.6385	0.4775	0.4027	0.3584	0.3286	0.3067	0.2901	0.2768	0.2659	0.2568	0.2226	0.1820	0.1446	0.1111
10	0.6020	0.4450	0.3733	0.3311	0.3029	0.2823	0.2666	0.2541	0.2439	0.2353	0.2032	0.1655	0.1308	0.1000
12	0.5410	0.3924	0.3264	0.2880	0.2624	0.2439	0.2299	0.2187	0.2098	0.2020	0.1737	0.1403	0.1100	0.0833
15	0.4709	0.3346	0.2758	0.2419	0.2195	0.2034	0.1911	0.1815	0.1736	0.1671	0.1429	0.1144	0.0889	0.0667
20	0.3894	0.2705	0.2205	0.1921	0.1735	0.1602	0.1501	0.1422	0.1357	0.1303	0.1108	0.0879	0.0675	0.0500
24	0.3434	0.2354	0.1907	0.1656	0.1493	0.1374	0.1286	0.1216	0.1160	0.1113	0.0942	0.0743	0.0567	0.0417
30	0.2929	0.1980	0.1593	0.1377	0.1237	0.1137	0.1061	0.1002	0.0958	0.0921	0.0771	0.0604	0.0457	0.0333
40	0.2370	0.1576	0.1259	0.1082	0.0968	0.0887	0.0827	0.0780	0.0745	0.0713	0.0595	0.0462	0.0347	0.0250
60	0.1737	0.1131	0.0895	0.0765	0.0682	0.0623	0.0583	0.0552	0.0520	0.0497	0.0411	0.0316	0.0234	0.0167
120	0.0998	0.0632	0.0495	0.0419	0.0371	0.0337	0.0312	0.0292	0.0279	0.0266	0.0218	0.0165	0.0120	0.0083
∞	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

Table de student

Student t Table						
Degrees of Freedom	Confidence Interval					
	80% $t_{.90}$	90% $t_{.95}$	95% $t_{.975}$	98% $t_{.99}$	99% $t_{.995}$	99.73% $t_{.9985}$
1	3.078	6.314	12.706	31.821	63.657	235.800
2	1.886	2.920	4.303	6.965	9.925	19.207
3	1.638	2.353	3.182	4.541	5.841	9.219
4	1.533	2.132	2.776	3.747	4.604	6.620
5	1.476	2.015	2.571	3.365	4.032	5.507
6	1.440	1.943	2.447	3.143	3.707	4.904
7	1.415	1.895	2.365	2.998	3.499	4.530
8	1.397	1.860	2.306	2.896	3.355	4.277
9	1.383	1.833	2.262	2.821	3.250	4.094
10	1.372	1.812	2.228	2.764	3.169	3.975
11	1.363	1.796	2.201	2.718	3.106	3.850
12	1.356	1.782	2.179	2.681	3.055	3.764
13	1.350	1.771	2.160	2.650	3.012	3.694
14	1.345	1.761	2.145	2.624	2.977	3.636
15	1.341	1.753	2.131	2.602	2.947	3.586
16	1.337	1.746	2.120	2.583	2.921	3.544
17	1.333	1.740	2.110	2.567	2.898	3.507
18	1.330	1.734	2.101	2.552	2.878	3.475
19	1.328	1.729	2.093	2.539	2.861	3.447
20	1.325	1.725	2.086	2.528	2.845	3.422
25	1.316	1.708	2.060	2.485	2.787	3.330
30	1.310	1.697	2.042	2.457	2.750	3.270
40	1.303	1.684	2.021	2.423	2.704	3.199
60	1.296	1.671	2.000	2.390	2.660	3.310

Degrees of Freedom = $n-1$
 n = # of observations

Table de Grubbs

n	Level of Significance α	
	0.01	0.05
3	1.155	1.153
4	1.492	1.463
5	1.749	1.672
6	1.944	1.822
7	2.097	1.938
8	2.221	2.032
9	2.323	2.110
10	2.410	2.176
11	2.485	2.234
12	2.550	2.285
13	2.607	2.331
14	2.659	2.371
15	2.705	2.409
16	2.747	2.443
17	2.785	2.475
18	2.821	2.504
19	2.854	2.532
20	2.884	2.557
21	2.912	2.580
22	2.939	2.603
23	2.963	2.624
24	2.987	2.644
25	3.009	2.663
26	3.029	2.681
27	3.049	2.698
28	3.068	2.714
29	3.085	2.730
30	3.103	2.745
31	3.119	2.759
32	3.135	2.773

n	Level of Significance α	
	0.01	0.05
33	3.150	2.786
34	3.164	2.799
35	3.178	2.811
36	3.191	2.823
37	3.204	2.835
38	3.216	2.846
39	3.228	2.857
40	3.240	2.866
41	3.251	2.877
42	3.261	2.887
43	3.271	2.896
44	3.282	2.905
45	3.292	2.914
46	3.302	2.923
47	3.310	2.931
48	3.319	2.940
49	3.329	2.948
50	3.336	2.956

Grubbs Double					
n	g 1%	g 5%	n	g 1%	g 5%
4	0	0,0002	19	0,3398	0,4214
5	0,0018	0,009	20	0,3585	0,4391
6	0,0116	0,0349	21	0,3761	0,4556
7	0,0308	0,0708	22	0,3927	0,4711
8	0,0563	0,1101	23	0,4085	0,4857
9	0,0851	0,1492	24	0,4234	0,4994
10	0,115	0,1864	25	0,4376	0,5123
11	0,1448	0,2213	26	0,451	0,5245
12	0,1738	0,2537	27	0,4638	0,536
13	0,2016	0,2836	28	0,4759	0,547
14	0,228	0,3112	29	0,4875	0,5574
15	0,253	0,3367	30	0,4985	0,5672
16	0,2667	0,3603	35	0,5469	0,6101
17	0,299	0,3822	40	0,5862	0,6445
18	0,32	0,4025	50	0,65	0,7045

Norme Marocain des eaux :

	<i>Paramètres</i>	<i>Unité</i>	<i>Valeur Maximale Recommandée (VMR)</i>
Facteur organoleptiques	Odeur	Seuil de perception à 25 °C	3
	Saveur	Seuil de perception à 25 °C	3
	Couleur réelle	Pt mg/l	20
	Turbidité	NTU	5
Facteurs physico-chimiques	Potentiel hydrogène	pH	6,5 < PH < 8,5
	Conductivité	µs/cm à 20 °C	2700
	Aluminium (Al ³⁺)	mg/l	0,2
	Ammonium (NH ₄ ⁺)	mg/l	0,5
	Nitrites (NO ₂ ⁻)	mg/l	0,5
	Nitrates (NO ₃ ⁻)	mg/l	50
	Chlorures (Cl ⁻)	mg/l	750
	Sulfates (SO ₄ ²⁻)	mg/l	400
	Oxygène dissous (O ₂)	mg/l	5 < O ₂ < 8
Facteurs indésirables ou toxique	Arsenic (Ar)	µg/l	10
	Baryum (Ba)	mg/l	0,7
	Cadmium (Cd)	µg/l	3
	Cyanures (CN)	µg/l	70
	Cuivre (Cu)	mg/l	2
	Fer (Fe)	mg/l	0,3
	Fluorures (F)	µg/l	1,5
	Manganèse (Mn)	mg/l	0,5
	Mercure (Hg)	µg/l	1
	Plombe (Pb)	µg/l	10
	Hydrogène sulfuré (HS)	–	Non détectable organoleptiquement
	Sélénium (Se)	µg/l	10
	Zinc (Zn)	µg/l	30
DBO	Oxydabilité en KMnO ₄	O ₂ mg/l	5