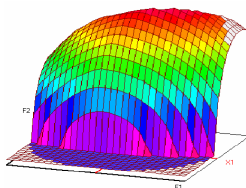


Année Universitaire : 2012-2013



**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

*« Validation de la méthode de dosage de nitrate dans l'eau  
traitée par spectrophotométrie d'absorption. »*

**Présenté par:**

**LAHBOUB Loubna**

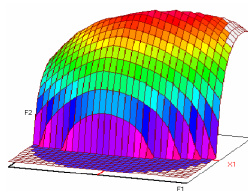
**Encadré par:**

- ◆ Mme. Ouali Alami Keltoum      ONEE Fès
- ◆ Pr. Sqalli Ouafa                      FST Fès

**Soutenu Le 19 Juin 2013 devant le jury composé de:**

- Pr. SQALLI Ouafae. (FST Fès)
- Pr. B. IHSSANE. (FST Fès)
- Pr. E. H. ELGHADRAOUI. (FST Fès)

**Stage effectué à : L'Office National d'Electricité et d'Eau potable**



## Master ST CAC Agiq

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

Nom et prénom: Lahboub Loubna

Année Universitaire : 2012/2013

Titre: Validation de la méthode de dosage de nitrate dans l'eau traitée par spectrophotométrie d'absorption.

### Résumé

La validation est l'ensemble des procédures destinées à démontrer que les résultats obtenus sont fiables, reproductibles et que la méthode est adoptée à l'application prévue. Toutes ces procédures passeront par des outils statistiques basés sur des tests d'hypothèses qui permettent de prendre des décisions à partir des résultats expérimentaux.

L'objectif de ce travail réalisé à L'Office National d'Electricité et d'Eau de Fès, est la validation de la méthode de dosage de nitrate dans l'eau traitée par spectrométrie d'absorption en utilisant les deux approches : classique et moderne.

L'ensemble des résultats obtenus, nous permet de bien confirmer que la méthode de dosage de nitrate dans l'eau traitée par spectrométrie d'absorption est apte pour être appliquée.

**Mots clés:** Validation, profil d'exactitude, nitrate, spectrométrie d'absorption moléculaire, ONEE.

## *Introduction générale*

L'eau demeure le principal constituant des êtres vivants et l'élément indispensable à toute forme de vie.

Cette matière précieuse doit être protégée contre les effets néfastes de la pollution. Et dans ce cadre le laboratoire de contrôle de qualité de l'ONEE adopte la validation des méthodes d'analyses afin d'assurer au citoyen une eau saine et conforme aux réglementations nationale et internationales.

Mon travail se repose sur la validation de la méthode de dosage des nitrates dans l'eau traitée par la spectrophotométrie d'absorption en se basant sur la méthode classique et le profil d'exactitude.

Le rapport présent sera scindé en deux chapitres :

- ✚ **Le premier chapitre** sera consacré à la description de la société, aux différentes étapes du traitement d'eau et d'une bibliographie.
- ✚ **Le deuxième chapitre** : C'est une contribution au sein de la société, à savoir la validation de la méthode de dosage de nitrate dans l'eau traitée par spectrophotométrie d'absorption.



Chapitre I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

*Introduction*

Ce chapitre contient trois axes :

Le premier axe sera réservé à la présentation de la société où j'ai effectué mon stage de fin d'étude « ONEE » :

- ✓ Son historique.
- ✓ Ses missions principales.
- ✓ Ses directions principales.
- ✓ Identification de la direction de Centre Nord-Fès (DR5).
- ✓ Complexe de production d'Oued Sebou.
- ✓ Rôle du laboratoire au niveau de la station de traitement.

Le deuxième axe sera consacré à la présentation de la filière de traitement à la station

Le dernier axe concernera une bibliographie sur :

- ✓ L'eau.
- ✓ Nitrate.
- ✓ Spectrophotométrie.
- ✓ La validation.

## **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 (Office National d'Eau Potable) en 1972 et en fin sous le nom de l'ONEE (Office National de l'Electricité et d'Eau potable) en 2012.

L'Office National de l'Eau Potable est l'organisme gouvernemental qui assure l'essentiel de la gestion de la ressource en eau potable et de sa production au Maroc.

C'est un établissement public à caractère industriel et commercial doté de la personnalité civile et de l'autonomie financière [1].

## **2. Missions principales**

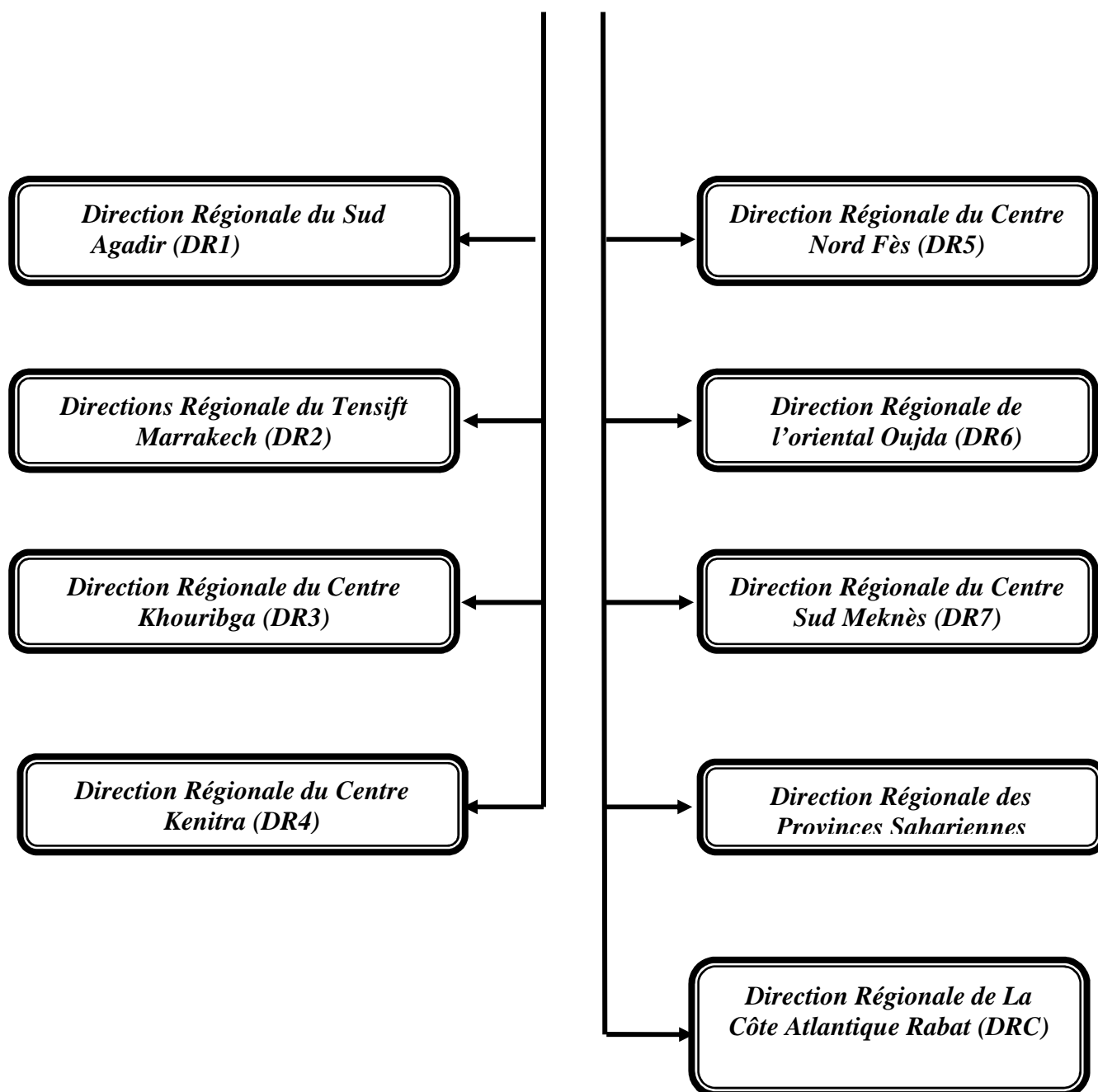
Le Dahir n°172103 d'avril 1972, énumère les principales tâches de l'ONEE comme suit :

- ✓ **Planifier:** L'approvisionnement en eau potable du Royaume et la programmation des projets.
- ✓ **Etudier:** L'approvisionnement 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 [1].

## **3. Directions régionales de l'ONEE**

La figure 1 ci-dessous résume les différentes directions de l'ONEE :

*Directions Régionales ONEE*



***Figure 1 : Directions régionales de l'ONEE***

#### **4. Identification de la Direction de Centre Nord - Fès (DR5)**

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

Elle recouvre trois directions provinciales :

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

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

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

- ✚ **Ressources souterraines** : principalement les forages situés dans la plaine du Saïs.
- ✚ **Ressources superficielles** : les eaux d'Oued Sebou [1].

## **5. Complexe de production d'Oued Sebou**

Ce complexe est constitué de deux stations :

- ✚ **La station de prétraitement** : Située à Sebou, sa mise en œuvre remonte à l'année 1989. Son rôle est d'extraire l'eau brute, de diminuer le taux de matières en suspension jusqu'à une valeur inférieure à **2g/l** et de la refouler jusqu'à la station de traitement.
- ✚ **La station de traitement** : Ain Noukbi édifée en 1987, cette dernière assure :
  - ✓ Le traitement des eaux reçues de la station de prétraitement selon une série d'étapes.
  - ✓ Le contrôle de la qualité des eaux traitées.
  - ✚ Le refoulement des eaux vers le réservoir **BAB LHAMRA**. [2]

## **6. Rôle du laboratoire au niveau de la station de traitement**

Le laboratoire situé à la station de traitement Ain Noukbi assure :

- ✓ Contrôle opérationnel de la qualité des eaux aux niveaux de différentes étapes du traitement.
- ✓ Evaluation des performances et le bon fonctionnement de la station tout en garantissent la conformité de la qualité des eaux produites.
- ✓ Le choix des réactifs de traitement en fonction de la qualité des eaux brutes.
- ✓ L'optimisation du rendement hydraulique de la station (fréquences de lavage du filtre et purge de boues).

Le laboratoire est doté d'un équipement moderne qui lui permet de procéder à la détermination de plusieurs paramètres. Ces déterminations sont réalisées sur des échantillons d'eaux (brutes ou traités) [2].



## II-Généralité sur l'eau

L'eau demeure le principal constituant des êtres vivants et l'élément indispensable à toute forme de vie. Sans eau, aucun organisme, qu'il soit végétal ou animal, simple ou complexe, petit ou gros, ne peut vivre.

L'eau recouvre 70,8% de la surface de notre globe terrestre. Seulement, il ne faut pas oublier que les océans à eux seuls représentent plus de 97,3% de la totalité de cette eau. Il n'y a que 2,7% d'eau douce dont 80% se trouve dans les glaciers. Autrement dit, il y a environ 0,54% d'eau douce disponible pour l'homme [3].

### 1-Différents types d'eau

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

#### a. Eaux météoriques

Il s'agit de l'eau liquide présente dans l'atmosphère et qui forme les nuages (eau de pluie).

Les eaux météoriques sont chargées d'oxygène, et des gaz dissous présents dans l'atmosphère dont la concentration en sels minéraux est (10-100 ppm) et en substances organiques est faible.

#### b. Eaux de surface

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

#### c. Eaux souterraines

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

Ces eaux sont caractérisées par leur conductivité élevée, l'absence de matière en suspension et la présence d'espèces chimiques sous forme réduite. En général elles répondent aux normes de potabilité car elles sont moins sensibles aux pollutions accidentelles [4].

## 2-L'eau potable

L'eau est dite potable lorsqu'elle ne présente pas de risques pour la santé humaine, elle doit être fraîche, claire, sans odeur et sans goût et elle doit satisfaire à des normes de qualité.

**Par exemple**, les paramètres pouvant être réglementés sont :

- ✚ La qualité organoleptique (couleur, turbidité, odeur, saveur) ;
- ✚ Certains paramètres physico-chimiques naturels (température, pH, etc.) ;
- ✚ Des substances dites indésirables (nitrates, nitrites, etc.) ;
- ✚ Des substances toxiques (arsenic, cadmium, etc.) ;
- ✚ Des paramètres microbiologiques [5].

### **III-Présentation de la filière de traitement à la station**

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

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

#### **1. Prétraitement**

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

##### **a. Dégrillage**

Première étape dans le prétraitement, consiste à faire passer l'eau à travers des grilles (Figure 2) qui retiennent les matières flottants et les gros déchets. (Branches d'arbre, bouteilles plastiques, feuilles mortes...).



**Figure 2 : Grilles**

##### **b. Relevage**

Cette opération permet le pompage de l'eau vers les dessableurs par un intermédiaire de trois vis d'Archimède (Figure 3).



**Figure 3 : Vis d'Archimède**

### c. Dessablage

C'est une opération purement physique, elle consiste à éliminer les particules denses contenues dans les eaux brutes : les sables (Figure 4).



**Figure 4 : Dessableur**

### d. Débourbage

C'est une opération de pré-décantation qui a pour but d'éliminer les matières en suspension (Figure 5). Cette technique est utilisée quand la teneur en M.E.S > 2g/l.



**Figure 5 : Débourbeur**

## **2. Traitement**

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

Cette phase comporte cinq étapes :

### a. Pré- chloration

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

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

### b. Coagulation –Floculation

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

### c. Décantation

La décantation est une technique de séparation des matières en suspension et les colloïdes rassemblés en floc (Figure 6), après l'étape de coagulation floculation.



Figure 6 : Décanteur

#### d. Filtration

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

Le type de filtration le plus répandu est la filtration sur sable (Figure 7). L'eau à filtrer passe donc à travers le lit de sable et se débarrasse de floccs non éliminés par la décantation.



Figure 7 : Filtres à sable

#### e. Désinfection

A la fin du traitement, la désinfection permet de détruire ou d'éliminer les micro-organismes pathogènes, on utilise pour cela soit un désinfectant chimique tel que le chlore, soit physique tel que les rayonnements ultraviolets (Figure 8).





*Figure 8 : Désinfecte*

## **IV- Généralité sur les Nitrates ( $\text{NO}_3^-$ )**

### **1- Définition et origine**

Substances chimiques naturelles qui entrent dans le cycle de l'azote. Le nitrate est beaucoup utilisé dans les engrais inorganiques et les explosifs, comme agent de conservation des aliments et comme substance chimique brute dans divers procédés industriels.

Le nitrate représente la plus stable des deux formes de l'azote oxydée, mais sous l'action microbienne, il peut être réduit en nitrite ( $\text{NO}_2^-$ ), qui est la forme la plus toxique. Il est présent à l'état naturel partout dans l'environnement. Il est le produit de l'oxydation de l'azote de l'atmosphère (représente 78%) par les microorganismes des plantes, du sol ou de l'eau.

Toutes les sources d'azote sont des sources potentielles de nitrate. Dans l'eau, ces substances peuvent provenir de la décomposition de matières végétales ou animales, d'engrais utilisés en agriculture, du fumier, d'eaux usées domestiques et industrielles, des précipitations ou de formations géologiques renfermant des composés azotés solubles. Normalement, la concentration de nitrates dans les eaux souterraines et les eaux de surface est faible, mais elle peut atteindre des niveaux élevés à cause du lessivage des terres cultivées ou de la contamination par des déchets d'origine humaine ou animale [6,7].

### **2-Effet des nitrates sur l'environnement : l'eutrophisation**

L'enrichissement des milieux aquatiques par des apports importants d'éléments nutritifs est appelé eutrophisation. Elle se caractérise par la prolifération de plantes aquatiques.

L'homme accélère considérablement ce phénomène naturel par des déversements dans le milieu aquatique d'effluents riches en nitrates. Le littoral, les mares et les cours d'eau sont menacés par cette eutrophisation accélérée, appelée "dystrophisation" pour la distinguer du phénomène naturel.

Les eaux se chargent d'algues microscopiques et filamenteuses qui leur donnent une couleur verte. Cette masse végétale crée un écran qui empêche la lumière de passer. L'activité photosynthétique productrice d'oxygène se trouve réduite à quelques mètres de la surface. De plus,



les végétaux morts s'accumulent sur le fond et leur décomposition accentue l'appauvrissement en oxygène, qui se traduit par la disparition progressive des êtres vivants [8].



***Figure 9 : Mare eutrophisée.***

### **3-Effet des nitrates sur la santé humaine**

Le principal risque nitrate est lié à la faculté de l'organisme humain de transformer les nitrates en nitrites, qui réduisent les capacités de transport de l'oxygène par l'hémoglobine du sang.

L'hémoglobine, oxydée en méthémoglobine, n'a plus la capacité de transporter l'oxygène.

Si le risque chez l'adulte est très faible, il n'en est pas de même chez le nourrisson de moins de quatre mois en raison d'une faible acidité gastrique permettant la prolifération de bactéries capables de réduire les nitrates en nitrites et par la moindre présence d'une enzyme permettant de régénérer l'hémoglobine à partir de la méthémoglobine. Cette cyanose, ou maladie bleue du nourrisson, représente un effet aigu très important ou un effet aigu grave. Cet effet n'est pas observé lorsque l'exposition est inférieure à une dose seuil, ce qui justifie la limite de 50 mg dans les eaux de boisson prévue par la réglementation internationale. A côté de cela, lors d'expositions répétées sur le long terme, les nitrates en participant à la formation de nitrosamines sont suspectés d'induire des effets cancérogènes [9].

## **V- La spectrophotométrie**

### **1-Définition**

La spectrophotométrie est une méthode analytique quantitative qui consiste à mesurer l'absorbance ou la densité optique d'une substance chimique donnée, généralement en solution. Plus l'échantillon





est concentré, plus il absorbe la lumière dans les limites de proportionnalité énoncées par la loi de Beer-Lambert.

## 2-Principe

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

Une partie de ce rayonnement sera absorbée par l'échantillon et une partie sera transmise selon la loi de Beer-Lambert :

$$A = \text{Log} (I_0/I) = \epsilon lc$$

Avec:

- ✚ A : L'absorbance ou la densité optique de la solution pour une longueur d'onde  $\lambda$ .
- ✚ c : La concentration de l'élément à doser ( $\text{mol.m}^{-3}$ ).
- ✚ l : La longueur du trajet optique traversée par le faisceau lumineux (cm).
- ✚  $\epsilon$  : Le coefficient d'extinction molaire ( $\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^2$ ).
- ✚  $I_0, I$  : Intensités du faisceau incident et transmis.

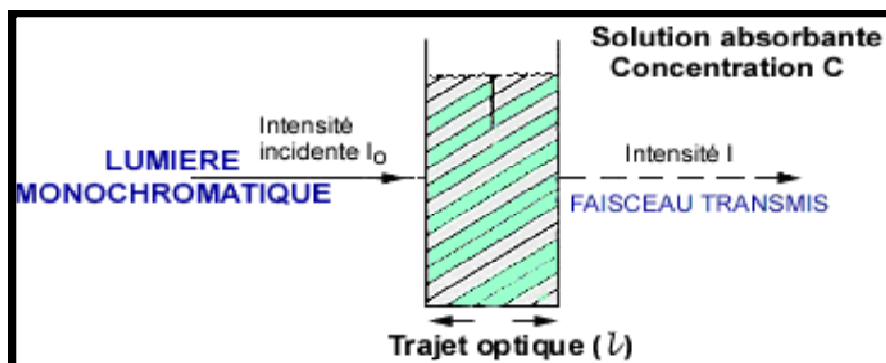


Figure 10 : Schéma d'une cellule d'absorption

## VI- La validation d'une méthode d'analyse



## **1-Définition de la validation**

**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 les BPF** (Les bonnes pratiques de fabrication) : la validation est l'établissement de la preuve documentée, en conformité avec les principes de bonnes pratiques de fabrication, que la mise en œuvre ou l'utilisation de tout processus, procédure, matériel, matière, article de conditionnement ou produit, activité ou système permet réellement d'atteindre de manière reproductible les résultats escomptés.

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

## **2-Objectif de la validation**

La validation des méthodes d'analyse figure parmi les mesures universellement reconnues comme faisant nécessairement partie d'un système exhaustif d'assurance qualité dans le domaine de la chimie analytique. Elle est l'étape ultime du développement d'une nouvelle méthode analytique avant son application en analyse de routine, elle doit permettre d'évaluer les performances de la méthode par l'étude d'un certain nombre de paramètres appelés « critères de validation » au moyen d'outils statistiques appropriés [4].

Et comme la validation des méthodes est requise lorsque le laboratoire utilise des méthodes non normalisées ( des méthodes développées ), il apparaît raisonnable de prétendre que l'objectif de la validation est de donner aux laboratoires officiels, ainsi qu'aux autorisés compétentes les garanties que chaque mesure qui sera réalisée ultérieurement en routine, une fois la méthode développée est validée, sera suffisamment proche de la vraie valeur inconnue de l'échantillon ou du moins comprise dans une limite acceptable, en fonction de la finalité de la méthode analytique. Le but est de minimiser le risque tant au niveau du producteur que du future consommateur [4].

## **3-Critères de validation**





### a. Linéarité

La linéarité d'une méthode d'analyse est sa capacité à l'intérieur d'un certain intervalle (domaine d'utilisation), de donner des résultats qui sont directement proportionnels à la concentration (quantité) de la substance analysée dans un échantillon [10].

### b. Justesse

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

### c. Fidélité

Etroitesse d'accord entre une série de mesures obtenues dans des conditions prescrites à partir de prises d'essais multiples provenant d'un même échantillon homogène [10].

La fidélité peut être évaluée à trois niveaux :

- ✚ **La répétabilité** : conditions où les résultats d'essais indépendants sont obtenus par la même méthode sur des échantillons d'essais identiques dans le même laboratoire, par le même opérateur, utilisant le même équipement et pendant un court intervalle de temps.
- ✚ **La fidélité intermédiaire (intra laboratoire)**: conditions où les résultats d'essais indépendants sont obtenus par la même méthode sur des échantillons d'essais identiques dans le même laboratoire, avec différents opérateurs en utilisant si possible des équipements différents et pendant un intervalle de temps donné.
- ✚ **La reproductibilité (inter laboratoires)**: conditions où les résultats d'essais indépendants sont obtenus par la même méthode sur des échantillons d'essais identiques dans différents laboratoires, avec différents opérateurs et utilisant des équipements différents.

### d. Limite de détection

La limite de détection est la plus petite quantité d'une substance à examiner dans un échantillon pouvant être détectée, mais non quantifiée comme une valeur exacte. La limite de détection est généralement un paramètre des essais limites [10]

### e. Limite de Quantification



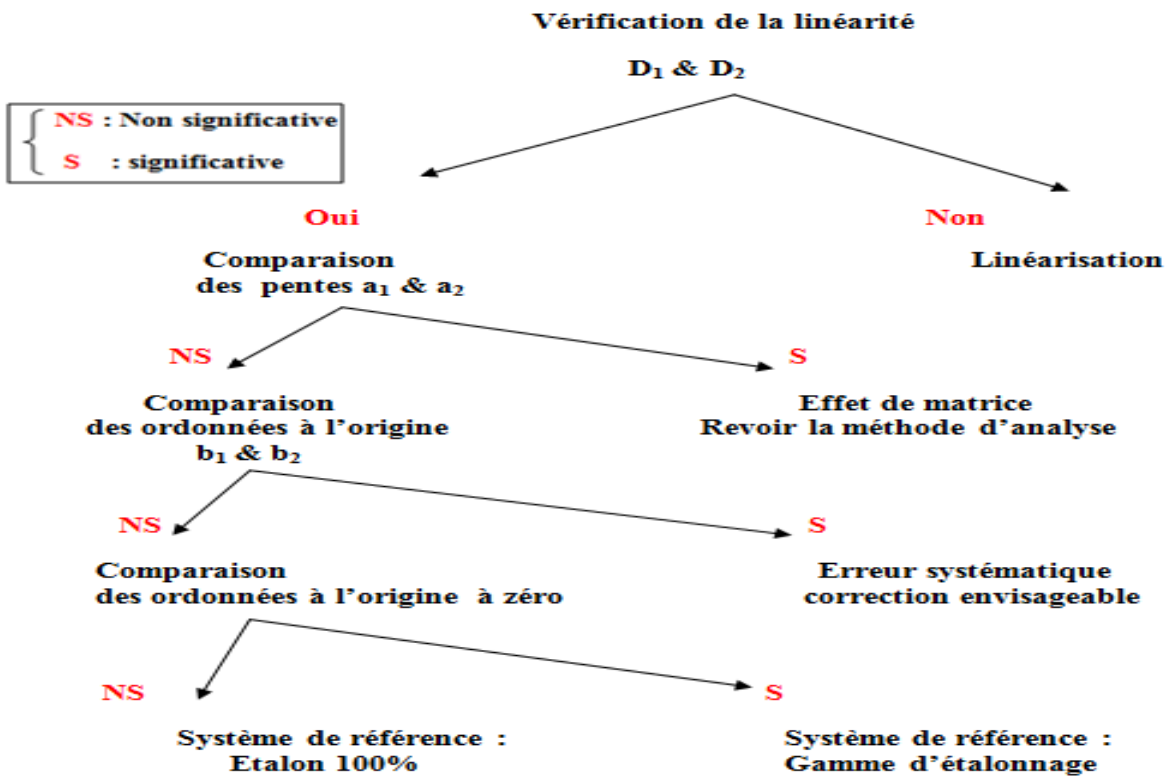
La limite de quantification d'une procédure analytique donnée est la plus petite quantité d'une substance à examiner dans un échantillon pouvant être dosée dans les conditions expérimentales décrites avec une fiabilité et une exactitude définies [10].

#### 4- Etude Statistique de la Validation

##### ❖ Méthode classique

##### a. Etude de la linéarité

La figure ci-dessous résume la stratégie statistique à suivre :





**Figure 11 : Vérification de la linéarité.**

**✚ Calcul de la pente (a) et de l'écart type Sa**

La pente de la droite de régression et son écart type sont calculées d'après les formules suivantes :

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

$$S_a = \sqrt{\frac{S_r^2}{SCE_x}}$$

Avec  $S_r^2$  étant l'écart-type des résidus.

**✚ Calcul de l'ordonnée à l'origine (b) et de l'écart type Sb**

L'ordonnée à l'origine est la droite de régression et son écart type sont calculées d'après les formules suivantes :

$$b = \bar{y} - a\bar{x}$$

$$S_b = \sqrt{S_r^2 \left( \frac{1}{N} + \frac{\bar{x}^2}{SCE_x} \right)}$$

**✚ Calcul du coefficient de corrélation et l'écart type de résidu Sr**

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

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

L'écart type des résidus :

$$S_r = \sqrt{\frac{SCE_y - aSPE_{xy}}{N-2}}$$

**✚ Calcul de la limite de détection(LD) et la limite de quantification(LQ)**

$$LD = \frac{3 \times S_b}{b}$$

$$LQ = \frac{10 \times S_b}{b}$$

**a.1 – Tests de comparaison de deux droites**

**✚ Test de comparaison des pentes**



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

$$t = \frac{|a_1 - a_2|}{\sqrt{(S_{a_1}^2 + S_{a_2}^2)}}$$

Alors, si  $t_{\text{cal}} < t_{\text{tab}} (\alpha, N_1 + N_2 - 4)$  lu dans la table de Student, on peut affirmer que les pentes ne sont pas significativement différentes au risque  $\alpha$ , c'est-à-dire qu'il n'y a pas d'effet de matrice.

#### **✚ Test de comparaison des ordonnées à l'origine**

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

$$t = \frac{|b_1 - b_2|}{\sqrt{(S_{b_1}^2 + S_{b_2}^2)}}$$

Si  $t_{\text{cal}} < t_{\text{tab}} (\alpha, N_1 + N_2 - 4)$  lu dans la table de Student, on peut affirmer que les ordonnées à l'origine ne sont pas significativement différentes au risque  $\alpha$ , c'est-à-dire qu'il n'y a pas d'effet systématique.

#### **✚ Test de comparaison de l'ordonnée à l'origine avec 0**

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

$$t_1 = \frac{|b_1|}{\sqrt{S_{b_1}^2}} \quad \text{et} \quad t_2 = \frac{|b_2|}{\sqrt{S_{b_2}^2}}$$

Si  $t_{\text{cal}} < t_{\text{tab}} (\alpha, N - 2)$  lu dans la table de Student, on peut affirmer que l'ordonnées à l'origine n'est pas significativement différente de zéro au risque  $\alpha$ . Donc on peut calibrer avec un seul point à 100%.

### **a.2 Autres tests statistiques**

#### **✚ Test d'homogénéité des variances (COCHRAN)**

Le test de COCHRAN est appliqué pour vérifier l'homogénéité des variances constitutives de l'erreur expérimentale.





$$C_{\text{cal}} = \frac{S_{\text{max}}^2}{\sum S_i^2}$$

Avec :

$S_{\text{max}}^2$  est la plus grande des variances.

$\sum S_i^2$  est la somme des variances.

Si  $C_{\text{cal}} < C_{\text{tab}}(\alpha ; n ; p)$  est vérifiée, on peut affirmer que l'ensemble des variances des différents groupes peut être considéré comme homogène au risque «  $\alpha$  ».

$C_{\text{tab}}(\alpha ; n ; p)$  est lu à partir de la table de COCHRAN avec  $n$  : le nombre de répétition et  $p$  : le nombre de niveau.

#### **✚ Test de l'existence d'une pente significative**

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

$$F_1 = \frac{S_l^2}{S_r^2} > F(\alpha, 1, N - 2)$$

Avec :

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

$S_r^2$  = variation résiduelle.

$F(\alpha, 1, N-2)$  lu dans la table de Fisher.

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

$N$  : Nombre total de résultats d'analyse.

$P$  : Nombre de niveau.

Si  $F_1$  est significatif, on conclut à l'existence d'une pente, donc à une dépendance linéaire au seuil de probabilité considéré (risque  $\alpha = 5\%$ ).

#### **✚ Test de validité de la droite de régression « Test de FISCHER » :**

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



$$F_1 = \frac{S_{nl}^2}{S_e^2} > F(\alpha, p - 2, N - p)$$

Avec :

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

$S_e^2$  : Variance expérimentale.

$F(\alpha ; p-2 ; N-p)$  : lu dans la table de Fischer.

Si cette inégalité est vérifiée ou si le test n'est pas significatif l'erreur du modèle est négligeable ; le domaine de linéarité est considéré comme valide au seuil de probabilité considéré.

### b. Justesse

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

$$R\% = \frac{\text{Quantité trouvée}}{\text{Quantité introduite}} \times 100$$

#### ✚ Test d'homogénéité des variances

Le test de COCHRAN est appliqué pour vérifier l'homogénéité des variances constitutives de l'erreur expérimentale.

Dans ce test on vérifie l'homogénéité des variances de recouvrement.

#### ✚ Test d'homogénéité des moyennes

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

Dans ce test on vérifie l'homogénéité des variances de recouvrement.

#### ✚ Estimation du recouvrement moyen

Après avoir vérifié le test d'homogénéité des moyennes des recouvrements, il est possible de calculer la valeur du recouvrement moyen  $Y_{moy}$  et son intervalle de confiance (IR) d'après les formules suivantes :

$$IR_{moy} = Y_{moy} \pm \frac{t(\alpha, N-1)}{\sqrt{N}} ST$$

$$ST = \sqrt{\frac{\sum \sum (Y_{ij} - Y_{moy})^2}{N-1}}$$

Avec  $Y = R\%$  ;



N: nombre total de résultats.

ST: écart-type estimé total.

t: lu dans la table de student  $t(\alpha, N-1)$ . Avec N le nombre de mesure et  $\alpha$  c'est le risque.

### c. Fidélité

Dans ce test on va prendre seulement la valeur 100% (nombre de répétition est trois et ce test est fait 3 fois)

#### ✚ Test d'homogénéité des variances des recouvrements

Le test de Cochran permet d'identifier une ou des variances suspectes ou aberrantes dont la valeur est exceptionnellement faible vis à vis des autres variances.

#### ✚ Recherche d'une moyenne des recouvrements suspecte ou aberrante « Test de GRUBBS simple »

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

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

Avec :

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

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

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

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

- Si le facteur de GRUBBS calculé est inférieur ou égal au facteur lu dans la table, alors la moyenne testée est considérée comme correcte au seuil de probabilité de 5%.

- Dans le cas contraire, la moyenne est dite suspecte ou aberrante selon le seuil considéré (5%) et les valeurs de la série incriminée doivent être alors testées.

#### ✚ Estimation de l'écart type de répétabilité et de la fidélité intermédiaire

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 la fidélité intermédiaire est calculé par la formule suivante:

$$S_{FI} = \sqrt{S_r^2 + S_L^2}$$

$$S_L^2 = \frac{S_d^2 - S_r^2}{\bar{n}} \quad , \quad S_d^2 = \left(\frac{1}{p-1}\right) \times \left[\sum_{i=1}^p ni(\bar{Y}_i - \bar{Y})^2\right] \quad , \quad \text{Si } S_L^2 < 0, S_{FI} = S_r$$

### ✚ Estimation de répétabilité et de la fidélité intermédiaire

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:

$$r = t(95, N-P) * \sqrt{2} * S_r = 2.83. S_r$$

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

$$FI = t(95, N-P) * \sqrt{2} * S_{FI} = 2.83. S_{FI}$$

**-Remarque:** Si  $FI < r$ , on prend  $FI = r$ .

On exprime les erreurs de répétabilité et de la fidélité intermédiaire sous forme de coefficient de variation.

$$\begin{array}{l} \text{Répétabilité :} \quad CV_r = 100 * \frac{S_r}{m} \\ \text{Fidélité intermédiaire :} \quad CV_{FI} = 100 * \frac{S_{FI}}{m} \end{array}$$

### ❖ Profil d'exactitude

#### a. Principe

Cet outil permet de vérifier si une méthode répond aux exigences fixées. En effectuant plusieurs analyses sur plusieurs jours, il détermine les paramètres pris en compte pour la validation de méthode tels que la justesse, la fidélité intermédiaire et les incertitudes.





Le profil d'exactitude est basé sur une application directe des principes décrits dans les normes de la série ISO 5725 (1, 2, 3, 4 ; 1994)]. On y propose un modèle statistique pour estimer l'exactitude (justesse et fidélité) d'une méthode ou de résultats. Ce modèle décrit un mesurage  $z$  d'un mesurande  $Z$  sous la forme :

$$z = m + B + e$$

Où  $m$  est la moyenne générale de l'échantillon homogène,  $B$  la composante du biais du laboratoire sous condition de répétabilité et  $e$  l'erreur aléatoire survenant dans chaque mesurage, sous condition de répétabilité. Dans le cas d'une étude inter-laboratoires, la composante du biais  $B$  provient des laboratoires, mais elle peut aussi provenir de toute autre source d'incertitude, comme le jour, l'opérateur, l'instrument... dans le cas d'une étude intra-laboratoire.

A partir de l'écart-type de reproductibilité calculée selon les recommandations de la norme ISO 5725, on construit un intervalle dit de tolérance (ou de prédiction) qui contient une proportion  $\beta$  de futurs résultats [11].

### b. Relations

- ✓ Biais absolu : (mg/l) = Moyenne générale (X trouvé par un niveau)-X introduite
- ✓ Biais relatif : (%) = [(Moyenne générale-X introduit)\*100]/ X introduit
- ✓ Recouvrement : R(%) = (moyenne générale/X introduit)\*100
- ✓ La variance de répétabilité  $\sigma^2_w = \sigma^2_{\text{rép}}$ , Si  $CM_r < CM_s$  :  $\sigma^2_{\text{rép}} = \sigma_T^2$
- ✓ L'écart-type de répétabilité :  $\sigma_{\text{rép}} = \sqrt{\sigma^2_{\text{rép}}}$
- ✓ Coefficient de variation de répétabilité :  $CV_{\text{rép}} = (\sigma_{\text{rép}}/\text{Moyenne générale}) * 100$
- ✓ variance intra-séries  $\sigma^2_B = (CM_s - CM_r) / n$
- ✓ La variance de la fidélité intermédiaire  $\sigma^2_{FI} = \sigma^2_B + \sigma^2_{\text{rép}}$
- ✓ L'écart-type de la fidélité intermédiaire :  $\sigma_{FI} = \sqrt{\sigma^2_{FI}}$
- ✓ Coefficient de variation de la FI :  $CV_{FI} = (\sigma_{FI}/\text{Moyenne générale}) * 100$
- ✓ Rapport :  $R_j = \sigma^2_B / \sigma^2_w$
- ✓ Constante:  $B_j = \sqrt{\frac{R_j + 1}{n * R_j} + 1}$
- ✓ Ddl :  $V = [(R_j + 1)^2 / (((R_j + (1/n))^2 / ((1 - (1/n)) / (n * p))))]$
- ✓ Quantile :  $Q = \text{loi.student.inverse}(1 - \beta ; \nu)$



---

✓  $LS = \text{Biais \%} + \left( Q * \sqrt{\left( 1 + \left( \frac{1}{\varphi n B_j^2} \right)} \right)} * CV_{FI} \right)$

✓  $LI = \text{Biais \%} - \left( Q * \sqrt{\left( 1 + \left( \frac{1}{\varphi n B_j^2} \right)} \right)} * CV_{FI} \right)$



# Chapitre II: Etude pratique



# *Introduction*

Ce chapitre contient deux axes :

Le premier axe concernera le principe, les réactifs et le mode opératoire de la méthode de dosage de nitrate dans l'eau traitée.

Le deuxième axe concernera la validation de la méthode d'analyse des nitrates en se référant sur les deux méthodes :

- ✓ La méthode classique.
- ✓ Profil d'exactitude.



## I-La méthode de dosage de nitrate dans l'eau traitée

### 1-Principe

Les nitrates sont presque quantitativement réduits en nitrites par Cd recouvert d'une couche de cuivre après traitement au sulfate de cuivre.

Les nitrites produits, forment avec l' amino-4benzène sulfonamide un composé diazoïque le quel couplé avec la N-(Naphtyl-1) diamine, 2éthane donne un complexe rose susceptible d'un dosage colorimétrique à la longueur d'onde de 540nm [2].

### 2-Réactifs

**N.B :** à chaque réactif on attribue un numéro de type (2.1 ; 2.2 ; ...).

**2.1-** Cadmium de granulométrie 0,5 à 1,5mm.

**2.2-** Acide sulfurique  $H_2SO_4$  4moles/l : diluer 220ml d' $H_2SO_4$  concentré dans 1000ml d'eau distillée.

**2.3-** Réactif coloré :

-Dissoudre 5g d' amino-4benzène sulfonamide ( $NH_2C_6H_4SO_2NH_2$ ) dans un mélange formé de 5ml d'acide chloridrique concentré et de 300ml d'eau distillée puis on ajoute d'eau distillée jusqu'à 500ml ( stable 6mois).

-Dissoudre 500ml de dichlorhydrate de N (Naphtyl-1) diamino-1,2 éthane ( $C_{10}H_7NH-CH_2-CH_2-NH_2-2HCl$ ) dans 500ml d'eau distillée (stable 1mois).

**2.4-** Solution tampon concentrée : dissoudre 100g de chlorure d'ammonium ( $NH_4Cl$ ), 20g de tétraborate de sodium( $Na_2B_4O_5$ ), et 1g d'éthylène diamine tétraacétate de sodium dans l'eau distillée et compléter à 1000ml.

**2.5-** Solution tampon diluée : prendre 25ml de la solution 2-4 et compléter à 1000ml avec de l'eau distillée. A préparer extemporanément.



**2.6-** Acide chlorhydrique de normalité 2N : introduire lentement 100ml d'HCl concentré (12N) dans 500ml d'eau distillée, la solution ainsi préparée est de 2N.

**2.7-** Solution de sulfate de cuivre( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) à 2% : dissoudre 20g de  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  dans 500ml d'eau distillée et compléter à 1000ml.

**2.8-** Solution mère étalon de nitrate à 100mg/l de  $\text{N-NO}_3$  : sécher du nitrate de potassium ( $\text{KNO}_3$ ) à l'étuve à 105°C pendant 24h. Peser exactement 0,7218g de  $\text{KNO}_3$ . Dissoudre dans l'eau distillée et compléter à 1000ml.

Préserver cette la solution avec 2ml de chloroforme. Cette solution est stable pendant 6mois.

**2.9-** Solution fille étalon de nitrate à 1mg/l de  $\text{N-NO}_3$  : prendre 10ml de la solution mère (2.8) et compléter à 1000ml avec l'eau distillée. A préparer extemporanément [2].

### **3-Mode opératoire**

**a. Préparation du cadmium** : Laver 60g de cadmium avec de l'acide chlorhydrique 2N (2.6) puis rincer abondamment avec l'eau distillée. Mélanger avec 200ml de sulfate de cuivre à 2% (2.7) pendant 5min jusqu'à disparition de la coloration bleu. Laisser décanter et répéter l'opération avec une nouvelle solution de sulfate de cuivre jusqu'à apparition d'un précipité colloïdale brune. Laver ensuite abondamment avec l'eau distillée au moins 10 fois jusqu'à élimination totale du précipité de cuivre [2].

**b. Remplissage de la colonne** : Placer un tampon de laine de verre en bas de la colonne, remplir la colonne avec de l'eau, verser le garnissage (Cd-Cu) par petites portions de façon à avoir une hauteur 25 cm de (Cd-Cu) dans la colonne. Maintenir le niveau d'eau en dessus du garnissage. Laver la colonne avec 400ml de la solution tampon diluée (2.5) [2].

#### **c. Gamme d'étalonnage (sans matrice)**

Le tableau 1 présente la méthode de préparation des étalons.



Etalon ayant des concentrations (mg/l)	Méthode de préparation
0,05	- Introduire 2,5ml de la solution étalon de nitrate (2.9) et compléter avec de l'eau distillée jusqu'à 50ml.
0,1	- Introduire 5ml de la solution étalon de nitrate (2.9) et compléter avec de l'eau distillée jusqu'à 50ml.
0,2	- Introduire 10ml de la solution étalon de nitrate (2.9) et compléter avec de l'eau distillée jusqu'à 50ml.
0,25	- Introduire 12,5ml de la solution étalon de nitrate (2.9) et compléter avec de l'eau distillée jusqu'à 50ml.
0,35	- Introduire 17,5ml de la solution étalon de nitrate (2.9) et compléter avec de l'eau distillée jusqu'à 50ml.

**Tableau 1 : La gamme d'étalonnage (sans matrice)**

Puis on ajout à ses solutions 1,25ml de la solution tampon concentrée (2.4), mélanger. Percoler l'échantillon à travers la colonne à un débit de 7à10ml par min. Jeter les 25 premiers ml de l'éluant en récupérant le reste dans un flacon originale, ajouter 1ml de chaque réactif coloré (2.3).

Au moins 20min après ajout de réactif et sans dépasser 2h, on mesure l'absorbance de la solution à la longueur d'onde 540nm dans une cuve de 10mm d'épaisseur. En utilisant l'eau distillée comme référence.

Le tableau 2 regroupe les concentrations et les absorbances lues par le spectromètre Pour chaque concentration (niveau). La même mesure est répétée 3 fois.

Les moyennes des concentrations et des absorbances pour chaque niveau figurent également dans le tableau 2.

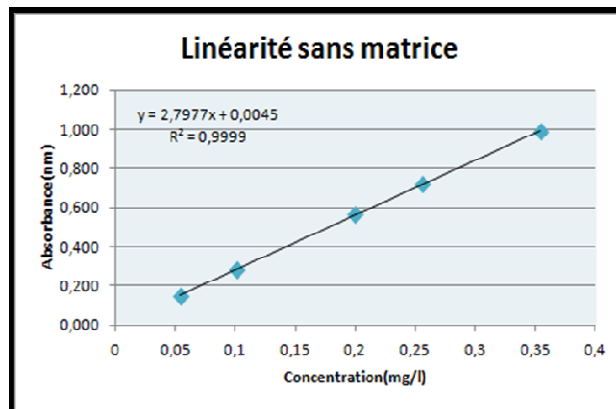
Niveaux	Concentration mesurée (mg/l)	Absorbance	Concentration moy	Absorbance moy
0,05	0,050	0,143	0,054	0,153



	0,056	0,160		
	0,055	0,155		
0,1	0,100	0,284	0,100	0,284
	0,100	0,284		
	0,100	0,283		
0,2	0,201	0,569	0,199	0,564
	0,202	0,571		
	0,195	0,552		
0,25	0,261	0,739	0,255	0,723
	0,251	0,712		
	0,253	0,717		
0,35	0,355	1,004	0,354	0,990
	0,338	0,957		
	0,368	1,009		

**Tableau 2 : Les données brutes (sans matrice)**

La figure 12 ci-dessous représente la droite de la variation de l'absorbance en fonction de la concentration.



**Figure 12 : (D1) la droite de régression (Sans matrice)**

La figure 12 montre que la variation de l'absorbance en fonction de la concentration est une droite de pente égale à 2,79, l'ordonnée à l'origine égal à 0,0045 et le coefficient de détermination égal à 99,99% .

#### **d. Gamme d'ajout dosée (avec matrice)**

On effectue le même mode opératoire que la gamme d'étalonnage mais on ajoute au départ 1ml d'eau traitée (l'échantillon).



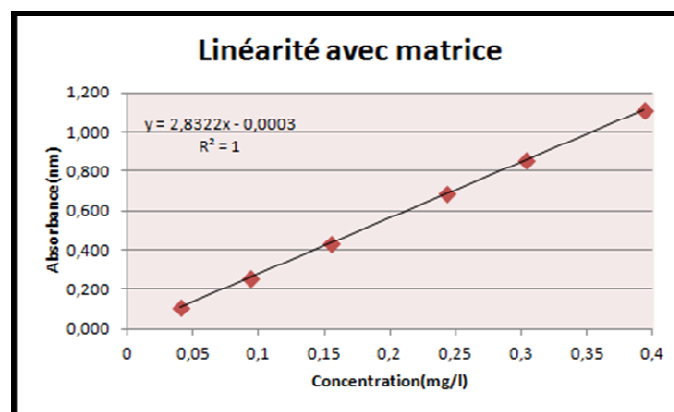


Le tableau 3 présente les concentrations mesurées, les absorbances et leurs moyennes (on a 6 niveaux et dans chaque niveau la mesure est répétée trois fois : on a donc 18 mesures).

Niveaux	Concentration mesurée (mg/l)	Absorbance	Concentration moy	Absorbance moy
0	0,038	0,107	0,040	0,114
	0,044	0,125		
	0,039	0,110		
0,05	0,092	0,262	0,093	0,264
	0,094	0,266		
	0,094	0,265		
0,1	0,169	0,478	0,155	0,437
	0,150	0,424		
	0,145	0,410		
0,2	0,237	0,672	0,243	0,689
	0,245	0,693		
	0,248	0,702		
0,25	0,296	0,837	0,303	0,858
	0,317	0,898		
	0,297	0,840		
0,35	0,404	1,145	0,394	1,115
	0,386	1,093		
	0,391	1,107		

**Tableau 3: Les données brutes (avec matrice)**

La figure 13 ci-dessous représente la droite de la variation de l'absorbance en fonction de la concentration en présence de l'échantillon.

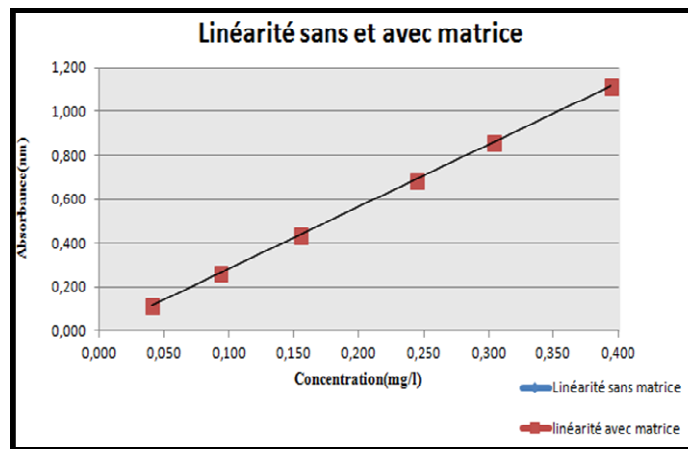


**Figure 13 : (D2) la droite de régression (Avec matrice)**

D'après la figure 13 on peut tirer les informations suivantes : la pente égale à 2,83, l'ordonnée à l'origine égal à -0,0003 et le coefficient de détermination égal à 100%. Donc on peut dire que la droite est linéaire.



La figure14 ci-dessous présente la superposition des deux droites de régression D1 et D2 :



***Figure 14 : Superposition des deux droites de régression D1 et D2***

Les deux droites D1 et D2 se superposent parfaitement, on peut conclure qu'il n'existe pas un effet de matrice.

## II-Validation par la Méthode classique

### **1- Etude de la linéarité :**

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

### **✚ Calcul des paramètres et estimation des droites de régression linéaire D1 et D2 :**

#### **a. Calcul statistique élémentaire :**

Les deux tableaux 4 et 5 sont utilisés pour la détermination de la somme des carrés des écarts à la moyenne des concentrations (SCE<sub>x</sub>), la somme des carrés des écarts à la moyenne des absorbances (SCE<sub>y</sub>) et la somme des produits des écarts de la concentration et de l'absorbance (SPE<sub>xy</sub>). Dans le tableau 4 on a cinq niveaux et trois répétitions et dans le tableau 5 on a six niveaux et chaque niveau on effectue trois répétitions.

niveaux	$X_{ij}$ (mg/l)	$Y_{ij}$ (nm)	$(X_{ij}-x_m)$	$(X_{ij}-X_m)^2$	$(Y_{ij}-Y_m)$	$(Y_{ij}-Y_m)^2$	$(X_{ij}-X_m)(Y_{ij}-Y_m)$
<b>0,05</b>	0,050	0,143	-0,142	0,02026	-0,400	0,15968	0,05688
	0,056	0,16	-0,136	0,01859	-0,383	0,14638	0,05216
	0,055	0,155	-0,137	0,01886	-0,388	0,15023	0,05323
<b>0,1</b>	0,100	0,284	-0,092	0,00853	-0,259	0,06687	0,02388
	0,100	0,284	-0,092	0,00853	-0,259	0,06687	0,02388
	0,100	0,283	-0,092	0,00853	-0,26	0,06739	0,02397



<b>0,2</b>	0,201	0,569	0,009	0,00008	0,026	0,0007	0,00023
	0,202	0,571	0,010	0,00009	0,028	0,00081	0,00027
	0,195	0,552	0,003	0,00001	0,009	0,00009	0,00003
<b>0,25</b>	0,261	0,739	0,069	0,00472	0,196	0,03857	0,01349
	0,251	0,712	0,059	0,00344	0,169	0,0287	0,00994
	0,253	0,717	0,061	0,00368	0,174	0,03042	0,01058
<b>0,35</b>	0,355	1,004	0,163	0,02646	0,461	0,21289	0,07505
	0,338	0,957	0,146	0,02122	0,414	0,17173	0,06036
	0,368	1,009	0,176	0,03086	0,466	0,21753	0,08193
	0,192	0,543		0,17383		1,35886	0,48588
	<b>Xm</b>	<b>Ym</b>		<b>SCE<sub>x</sub></b>		<b>SCE<sub>y</sub></b>	<b>SPE<sub>xy</sub></b>

**Tableau 4 : Détermination de la SCE<sub>x</sub>, SCE<sub>y</sub> et la SPE<sub>xy</sub> (sans matrice)**

niveaux	X <sub>ij</sub> (mg/l)	Y <sub>ij</sub> (nm)	(X <sub>ij</sub> -X <sub>m</sub> )	(X <sub>ij</sub> -X <sub>m</sub> ) <sup>2</sup>	(Y <sub>ij</sub> -Y <sub>m</sub> )	(Y <sub>ij</sub> -Y <sub>m</sub> ) <sup>2</sup>	(X <sub>ij</sub> -X <sub>m</sub> )(Y <sub>ij</sub> -Y <sub>m</sub> )
<b>0</b>	0,038	0,107	-0,167	0,0278	-0,4730	0,2234	0,0788
	0,044	0,125	-0,161	0,0258	-0,4550	0,2067	0,0731
	0,039	0,110	-0,166	0,0275	-0,4700	0,2206	0,0779
<b>0,05</b>	0,092	0,262	-0,113	0,0127	-0,3180	0,1009	0,0358
	0,094	0,266	-0,111	0,0123	-0,3140	0,0984	0,0347
	0,094	0,265	-0,111	0,0123	-0,3150	0,0990	0,0349
<b>0,1</b>	0,169	0,478	-0,036	0,0013	-0,1020	0,0103	0,0036
	0,15	0,424	-0,055	0,0030	-0,1560	0,0242	0,0085
	0,145	0,410	-0,060	0,0036	-0,1700	0,0288	0,0101
<b>0,2</b>	0,237	0,672	0,032	0,0010	0,0920	0,0085	0,0030
	0,245	0,693	0,040	0,0016	0,1130	0,0128	0,0046
	0,248	0,702	0,043	0,0019	0,1220	0,0150	0,0053
<b>0,25</b>	0,296	0,837	0,091	0,0083	0,2570	0,0662	0,0235
	0,317	0,898	0,112	0,0126	0,3180	0,1013	0,0357
	0,297	0,840	0,092	0,0085	0,2600	0,0678	0,0240
<b>0,35</b>	0,404	1,145	0,199	0,0397	0,5650	0,3196	0,1126
	0,386	1,093	0,181	0,0328	0,5130	0,2635	0,0930
	0,391	1,107	0,186	0,0347	0,5270	0,2781	0,0982
	0,205	0,580		0,2674		2,1453	0,7574
	<b>Xm</b>	<b>Ym</b>		<b>SCE<sub>x</sub></b>		<b>SCE<sub>y</sub></b>	<b>SPE<sub>xy</sub></b>

A partir de X<sub>m</sub> ; Y<sub>m</sub> ; SCE<sub>x</sub> ; SCE<sub>y</sub> ; SPE<sub>xy</sub> et les relations illustrées dans le chapitre I, on peut

**Tableau 5 : Détermination de la SCE<sub>x</sub>, SCE<sub>y</sub> et la SPE<sub>xy</sub> (avec matrice)**

déduire les paramètres des deux droite D1 (sans matrice) et D2 (avec matrice). Ces valeurs sont regroupées dans le tableau 6.

	sans matrice	avec matrice
Pente des droites a <sub>1</sub> et a <sub>2</sub>	2,80	2,83
Variance de la pente des droites S <sup>2</sup> <sub>a</sub>	0,00036	0,000002
ordonnées à l'origine des droites b <sub>1</sub> et b <sub>2</sub>	0,0050	-0,00033
Variance des ordonnées à l'origine S <sup>2</sup> <sub>b</sub>	0,000017	0,0000001
Coefficient de détermination R <sup>2</sup>	0,9997	1,0000



Variance résiduelle $S^2_r$	0,000062	0,000001
Limite de détection	0,01	
limite de quantification	0,04	

***Tableau 6 : Paramètres des deux droites D1 et D2***

**b. Tests de comparaison des deux droites :**

**✚ Comparaison des pentes  $a_1$  et  $a_2$**

La comparaison des pentes  $a_1$  et  $a_2$  s'effectue avec un test student.

$$t = \frac{|a_1 - a_2|}{\sqrt{(S_{a1}^2 + S_{a2}^2)}}$$

:

En utilisant les valeurs des pentes  $a_1$ ,  $a_2$ ,  $S_{a1}$  et  $S_{a2}$ , on déduit la valeur de  $t$  calculé. Pour un nombre de répétition totale (N) de 33 et pour un niveau de confiance de 95% la valeur de  $t_{(95\%,29)}$  lue sur la table de Student est de 2.042. Le résultat de ce test est résumé dans le tableau 7 suivant :

Test de STUDENT	t calculée	t (95%,29)
	1,964	2,042

***Tableau 7 : Comparaison des pentes de par test de Student.***

On a  $t$  calculée  $<$   $t$  tabulée donc les pentes  $a_1$  et  $a_2$  ne sont pas significativement différentes au risque de 5% et avec  $v = 29$  (N-4). Il n'existe donc pas un effet de matrice dans la méthode du dosage des nitrates.

**✚ Comparaison des ordonnées à l'origine  $b_1$  et  $b_2$**

La comparaison des ordonnées à l'origine  $b_1$  et  $b_2$  s'effectue avec un test de student :

$$t = \frac{|b_1 - b_2|}{\sqrt{(S_{b1}^2 + S_{b2}^2)}}$$

Le résultat de ce test est résumé dans le tableau 8 ci-dessous :



Test de STUDENT	t calculée	t (95%,29)
		1,278

**Tableau 8 : Comparaison des ordonnées à l'origine par test de Student.**

Puisque  $t_{calculé} < t_{tabulée}$ , les ordonnées à l'origine ( $b_1$ ,  $b_2$ ) ne sont pas significativement différentes au risque de 5% et avec  $v=29$ , ce qui permet de dire qu'il n'existe pas un effet systématique dans la méthode du dosage de nitrate.

#### **Comparaison des ordonnées à l'origine $b_1$ et $b_2$ avec zéro**

Une fois démontrée qu'il existe bien une relation linéaire entre les  $X_{ij}$  et les  $Y_{ij}$ , il faut vérifier que l'ordonnée à l'origine de la droite n'est pas statistiquement différente de 0.

$$t_1 = \frac{|b_1|}{\sqrt{S_{b_1}^2}} \quad \text{et} \quad t_2 = \frac{|b_2|}{\sqrt{S_{b_2}^2}}$$

Cette vérification se fait par un test de STUDENT. les valeurs de  $b_1, b_2, S_{b_1}^2$  et  $S_{b_2}^2$  permettent de calculer  $t_1$  et  $t_2$ . Ces valeurs sont comparées à celles lu sur les tables de STUDENT pour un risque de 5% et un  $n_1$  égale à 13 (sans matrice) et un  $n_2$  égale à 19 (avec matrice) respectivement. Les résultats sont illustrés dans le tableau 9.

Avec matrice	Test de student	tcal	t (95%,13)
		1,20	2,16
Sans matrice	Test de student	tcal	t (95%,16)
		0,92	2,11

**Tableau 9 : Comparaison des ordonnées à l'origine avec zéro**

Puisque  $t_{calculée} < t_{tabulée} (\alpha, N-2)$  ce qui permet de conclure que les deux ordonnées à l'origine ne sont pas significativement différentes de zéro au seuil de probabilité de 5%. Alors la calibration peut se faire avec un seul point à 100%.

### **c. Autres tests statistiques**

#### **Test d'homogénéité des variances (Test de COCHRAN)**

##### **Sans matrice**



Dans le tableau 10 ci-dessous, on calcule l'écart-type pour chaque niveau (sans matrice).

Niveaux	Xi (mg/l)	Yij (nm)	S <sub>i</sub> <sup>2</sup>
0,05	0,050	0,143	0,0000763
	0,056	0,160	
	0,055	0,155	
0,1	0,100	0,284	0,0000003
	0,100	0,284	
	0,100	0,283	
0,2	0,201	0,569	0,0001090
	0,202	0,571	
	0,195	0,552	
0,25	0,261	0,739	0,0002063
	0,251	0,712	
	0,253	0,717	
0,35	0,355	1,004	0,0008230
	0,338	0,957	
	0,368	1,009	

**Tableau 10 : Calcul des variances (sans matrice)**

$$C_{cal} = \frac{S_{max}^2}{\sum S_i^2}$$

Le tableau 11 regroupe les résultats du test de Cochran :

Test de Cochran				
Sans matrice	S <sup>2</sup> max	∑Si <sup>2</sup>	C1 calculé	C (5%, 3,5)
		0,0008	0,0012	0,677

**Tableau 11 : Tableau du test de Cochran .**

Le tableau de Cochran présenté montre que C calculée < C tabulée donc l'ensemble des variances pour l'ensemble des points de gamme de l'intervalle étudié sont homogènes au seuil de 5%.



**Avec matrice**

Dans le tableau 12 ci-dessous on calcule l'écart-type pour chaque niveau (avec matrice).

niveaux	Xi (mg/l)	Yij (nm)	Si <sup>2</sup>
0	0,038	0,107	0,0000930
	0,044	0,125	
	0,039	0,110	
0,05	0,092	0,262	0,0000043
	0,094	0,266	
	0,094	0,265	
0,1	0,169	0,478	0,0012893
	0,150	0,424	
	0,145	0,410	
0,2	0,237	0,672	0,0002370
	0,245	0,693	
	0,248	0,702	
0,25	0,296	0,837	0,0011823
	0,317	0,898	
	0,297	0,840	
0,35	0,404	1,145	0,0007240
	0,386	1,093	
	0,391	1,107	

**Tableau 12: Calcule des variances (avec matrice)**

Le tableau 13 suivant illustre les résultats du test de Cochran :

Avec matrice	Test de Cochran			
	S <sup>2</sup> max	∑Si <sup>2</sup>	C1 calculé	C (5%, 3,6)
	0,0013	0,0035	0,365	0,616

**Tableau 13 : Tableau du test de Cochran**

Le tableau de Cochran présenté montre que C calculée < C tabulée donc l'ensemble des variances pour l'ensemble des points de gamme de l'intervalle étudié sont homogènes au seuil de 5%.

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

Les deux tableaux suivants : 14 et 15 sont utilisés pour la détermination de la somme des carrés des écarts résiduels : SCE<sub>r</sub> et la somme des carrés des écarts du à la régression : SCE<sub>l</sub>.



Avec

$$SCE_r = \sum_{i=1}^p \sum_{j=1}^n (Y_{ij} - \hat{Y}_{ij})^2 ; ddl=N-2$$

$$SCE_l = \sum_{i=1}^p \sum_{j=1}^n (\hat{Y}_{ij} - Y_m)^2 ; ddl=1$$

Les deux tableaux 14 et 15 sont utilisés pour la détermination de la somme des carrés des écarts résiduel (SCE<sub>r</sub>), la somme des carrés des écarts dus à la régression (SCE<sub>l</sub>).

niveaux	X <sub>ij</sub> (mg /l)	Y <sub>ij</sub>	$\hat{Y}_{ij}$	( $\hat{Y}_{ij}$ - y <sub>ij</sub> )	( $\hat{Y}_{ij}$ - y <sub>ij</sub> ) <sup>2</sup>	( $\hat{Y}_{ij}$ - y <sub>m</sub> )	( $\hat{Y}_{ij}$ - Y <sub>m</sub> ) <sup>2</sup>
0,05	0,050	0,143	0,145	0,002	0,0000031	-0,398	0,158
	0,056	0,160	0,162	0,002	0,0000024	-0,381	0,145
	0,055	0,155	0,159	0,004	0,000014	-0,384	0,147
0,1	0,100	0,284	0,285	0,001	0,0000003	-0,258	0,067
	0,100	0,284	0,285	0,001	0,0000003	-0,258	0,067
	0,100	0,283	0,285	0,002	0,0000023	-0,258	0,067
0,2	0,201	0,569	0,567	-0,002	0,0000047	0,024	0,001
	0,202	0,571	0,570	-0,001	0,0000019	0,027	0,001
	0,195	0,552	0,550	-0,002	0,0000038	0,007	0,00006
0,25	0,261	0,739	0,735	-0,004	0,0000200	0,192	0,037
	0,251	0,712	0,707	-0,005	0,0000294	0,164	0,027
	0,253	0,717	0,712	-0,005	0,0000234	0,17	0,029
0,35	0,355	1,004	0,997	-0,007	0,0000454	0,455	0,207
	0,338	0,957	0,950	-0,007	0,0000526	0,407	0,166
	0,368	1,009	1,034	0,025	0,0006051	0,491	0,241
		0,543			0,0008087		1,358
		Y <sub>m</sub>			SCE <sub>r</sub>		SCE <sub>l</sub>

**Tableau 14 : Détermination de la SCE<sub>r</sub> et la SCE<sub>l</sub> (sans matrice)**

niveaux	X <sub>ij</sub> (mg/l)	Y <sub>ij</sub>	$\hat{Y}_{ij}$	( $\hat{Y}_{ij}$ - Y <sub>ij</sub> )	( $\hat{Y}_{ij}$ - Y <sub>ij</sub> ) <sup>2</sup>	( $\hat{Y}_{ij}$ - Y <sub>m</sub> )	( $\hat{Y}_{ij}$ - Y <sub>m</sub> ) <sup>2</sup>
0,00	0,038	0,107	0,107	0,0003	0,0000001	-0,579	0,336
	0,044	0,125	0,125	-0,0004	0,0000001	-0,580	0,337
	0,039	0,110	0,111	0,0005	0,0000002	-0,579	0,336
0,05	0,092	0,262	0,261	-0,0014	0,0000020	-0,581	0,338
	0,094	0,266	0,266	0,0002	0,0000001	-0,579	0,336
	0,094	0,265	0,266	0,0012	0,0000015	-0,578	0,335
0,10	0,169	0,478	0,479	0,0007	0,0000004	-0,579	0,335
	0,150	0,424	0,425	0,0008	0,0000007	-0,579	0,335
	0,145	0,410	0,411	0,0007	0,0000005	-0,579	0,335
0,20	0,237	0,672	0,671	-0,0007	0,0000006	-0,580	0,337
	0,245	0,693	0,694	0,0009	0,0000009	-0,579	0,335
	0,248	0,702	0,702	0,0004	0,0000002	-0,579	0,336
0,25	0,296	0,837	0,838	0,0014	0,0000019	-0,578	0,334
	0,317	0,898	0,898	-0,0002	0,0000000	-0,580	0,336
	0,297	0,840	0,841	0,0012	0,0000014	-0,579	0,335
0,35	0,404	1,145	1,144	-0,0007	0,0000006	-0,580	0,337





	0,386	1,093	1,093	0,0003	0,0000001	-0,579	0,336
	0,391	1,107	1,107	0,0004	0,0000002	-0,579	0,336
		0,58			0,0000114		6,04
		<b>Y m</b>			<b>SCEr</b>		<b>SCEI</b>

**Tableau 15 : Détermination de la SCEr et la SCEI (avec matrice)**

*Avec* :  $\hat{Y}_{ij}$  (la réponse prédite par le modèle) est calculée à partir de la pente et l'ordonnée à l'origine selon la formule suivants  $\hat{Y}_{ij} = a X_{ij} + b$

Le résultat de ce test est résumé dans le tableau 16 suivant :

Sans matrice	Sources de Variation	SCE	DDL	Variances	F1	F (5%; 1;13)
	résiduelle	0,0008087	13	0,000062		
	régression (linéaire)	1,358	1	1,3580509		
	totale	1,3588596	14	0,0970614		
Avec matrice	Sources de Variation	SCE	DDL	Variances	F1	F (5%; 1;16)
	résiduelle	0,0000114	16	0,000001		
	régression (linéaire)	6,042	1	6,0417312		
	totale	6,0417426	17	0,3553966		

**Tableau 16 : Vérification de l'existence d'une pente significative par test de Fisher.**

On a  $F1 > F$  tabulaire ( $F(5\% ; 1 ; N-2)$ ) alors nous pouvons conclure l'existence d'une pente significative pour la droite D1 et D2, donc il existe une dépendance linéaire au seuil  $\alpha = 0,05$ .

**✚ Test de la validité de la droite de régression par le test de Fisher (ANOVA)**

Les deux tableaux 17 et 18 suivants sont utilisés pour la détermination de la somme des carrés des écarts : SCEr, la somme des carrés des écarts dus à une erreur expérimentale : SCEe et la somme des carrés des écarts dus à une erreur de modèle : SCEml.

**Avec :**

$SCEr = \sum_{i=1}^p \sum_{j=1}^n (Y_{ij} - \hat{Y}_{ij})^2 ; ddl = N-2$ $SCEe = \sum_{i=1}^p \sum_{j=1}^n (Y_{ij} - Y_{mi})^2 ; ddl = N-p$ $SCEml =  SCEr - SCEe  ; ddl = p-2$
---



niveaux	X <sub>ij</sub> (mg/l)	Y <sub>ij</sub> (nm)	Ŷ <sub>ij</sub>	(Ŷ <sub>ij</sub> - Y <sub>ij</sub> )	(Ŷ <sub>ij</sub> - Y <sub>ij</sub> ) <sup>2</sup>	Y <sub>mi</sub>	(Y <sub>ij</sub> - Y <sub>mi</sub> )	(Y <sub>ij</sub> - Y <sub>mi</sub> ) <sup>2</sup>
0,05	0,050	0,143	0,145	0,002	0,0000031	0,153	0,1430	0,0204490
	0,056	0,160	0,162	0,002	0,0000024		0,1600	0,0256000
	0,055	0,155	0,159	0,004	0,0000140		0,1550	0,0240250
0,10	0,100	0,284	0,285	0,001	0,0000003	0,284	0,2840	0,0806560
	0,100	0,284	0,285	0,001	0,0000003		0,2840	0,0806560
	0,100	0,283	0,285	0,002	0,0000023		0,2830	0,0800890
0,20	0,201	0,569	0,567	-0,002	0,0000047	0,564	0,5690	0,3237610
	0,202	0,571	0,570	-0,001	0,0000019		0,5710	0,3260410
	0,195	0,552	0,550	-0,002	0,0000038		0,5520	0,3047040
0,25	0,261	0,739	0,735	-0,004	0,0000200	0,723	0,552	0,3047040
	0,251	0,712	0,707	-0,005	0,0000294		0,739	0,5461210
	0,253	0,717	0,712	-0,005	0,0000234		0,712	0,5069440
0,35	0,355	1,004	0,997	-0,007	0,0000454	0,990	1,004	1,0080160
	0,338	0,957	0,950	-0,007	0,0000526		0,957	0,9158490
	0,368	1,009	1,034	0,025	0,0006051		1,009	1,0180810
					0,00080870			5,565696
					SCEr			SCEe

***Tableau 17 : Détermination de la SCEr et la SCEe(avec matrice)***

niveaux	X <sub>ij</sub> (mg/l)	Y <sub>ij</sub> (nm)	Ŷ <sub>ij</sub>	(Ŷ <sub>ij</sub> - y <sub>ij</sub> )	(Ŷ <sub>ij</sub> - y <sub>ij</sub> ) <sup>2</sup>	Y <sub>mi</sub>	(Y <sub>ij</sub> - y <sub>mi</sub> )	(Y <sub>ij</sub> - y <sub>mi</sub> ) <sup>2</sup>
0	0,038	0,107	0,107	0,0003	0,00000009	0,1140	-0,0070	0,000049
	0,044	0,125	0,125	-0,0004	0,00000014		0,0110	0,000121
	0,039	0,110	0,110	0,0005	0,00000021		-0,0040	0,000016
0,05	0,092	0,262	0,261	-0,0014	0,00000203	0,2643	0,1480	0,021904
	0,094	0,266	0,266	0,0002	0,00000006		0,1520	0,023104
	0,094	0,265	0,266	0,0012	0,00000153		0,1510	0,022801
0,1	0,169	0,478	0,479	0,0007	0,00000044	0,4373	0,3640	0,132496
	0,150	0,424	0,425	0,0008	0,00000072		0,3100	0,096100
	0,145	0,410	0,411	0,0007	0,00000047		0,2960	0,087616
0,2	0,237	0,672	0,671	-0,0007	0,00000055	0,6890	0,5580	0,311364
	0,245	0,693	0,694	0,0009	0,00000085		0,5790	0,335241



	0,248	0,702	0,702	0,0004	0,00000017		0,5880	0,345744
0,25	0,296	0,837	0,838	0,0014	0,00000187	0,8583	0,7230	0,522729
	0,317	0,898	0,898	-0,0002	0,00000002		0,7840	0,614656
	0,297	0,840	0,841	0,0012	0,00000144		0,7260	0,527076
0,35	0,404	1,145	1,144	-0,0007	0,00000055	1,1150	1,0310	1,062961
	0,386	1,093	1,093	0,0003	0,00000008		0,9790	0,958441
	0,391	1,107	1,107	0,0004	0,00000019		0,9930	0,986049
					0,00001142			6,048468
					SCEr			SCEe

**Tableau 18 : Détermination de la SCEr et la SCEe(avec matrice)**

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

Sans matrice	Sources de Variation	SCE	DDL	Variances	FI	F (5%; 3;10)
	résiduelle	0,0008	13	0,000062	3,25	3,71
	expérimentale	0,0315	10	0,00315		
	erreur modèle(non linéaire)	0,0307	3	0,01024		
Avec matrice	Sources de Variation	SCE	DDL	Variances	FI	F (5%; 4;12)
	résiduelle	0,0000114	16	0,000001	3,00	3,26
	expérimentale	6,048	12	0,5040		
	erreur modèle(non linéaire)	6,05	4	1,5121		

**Tableau 19: Vérification de la validité de la droite de régression par le test de Fisher.**

D'après les résultats illustrés dans le tableau 15, La valeur FI calculée est inférieure à la valeur lue sur la table de FISHER F (5% ; p-2 ; N-p) ; on peut conclure que le test n'est pas significatif. Donc l'erreur du modèle est négligeable.

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

## **2- Justesse :**

Soient les données brutes d'une procédure de justesse sont exprimées par les pourcentages de recouvrement par rapport à la quantité introduite en nitrate dans les échantillons

Le tableau 20 ci-dessous présente le pourcentage de recouvrement calculé à partir de la relation suivante :



$$R\% = \frac{\text{Quantité trouvée}}{\text{Quantité introduite}} \times 100$$

niveaux	Concentration trouvée mg/l	R%	Si <sup>2</sup>
0,05	0,050	100,00	9,33
	0,052	104,00	
	0,049	98,00	
0,1	0,100	100,00	0,00
	0,100	100,00	
	0,100	100,00	
0,2	0,201	100,50	1,08
	0,202	101,00	
	0,198	99,00	
0,25	0,248	99,20	1,01
	0,251	100,40	
	0,253	101,20	
0,35	0,355	101,43	6,07
	0,338	96,57	
	0,349	99,71	

**Tableau 20 : Calcul du taux de recouvrement de la justesse**

#### **✚ Test d'homogénéité des variances**

➤ Le résultat de ce test est illustré dans le tableau 21 ci-dessous :

TEST DE COCHRAN			
S <sup>2</sup> <sub>max</sub>	∑Si <sup>2</sup>	C <sub>0</sub> calculé	C (5%, 3,5)
9,33	17,50	0,53	0,68

**Tableau 21 : Vérification de l'homogénéité des variances de recouvrement**

Puisque C<sub>0</sub> calculée est inférieure à C tabulée, donc l'ensemble des variances sont considérés homogènes au seuil de probabilité α = 5%.

#### **✚ Test d'homogénéité des moyennes par Test de Fisher**

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



Le tableau suivant détermine la somme des carrés des écarts total :  $SCEt(ddl=N-1)$  ; la somme des carrés des écarts résiduels :  $SCEr$  (intra-groupe)( $ddl=N-p$ ) et la somme des carrés des écarts inter groupe( $ddl=p-1$ ) .

La nouvelle valeur de  $Y_{ij}$  est le pourcentage de recouvrement.

niveau	$R\%=Y_{ij}$	$Y_i$	$(Y_{ij} - Y_{moy})^2$	$(Y_{ij} - Y_i)^2$
0,05	100,0	100,7	0,005	0,444
	104,0		15,464	11,111
	98,0		4,275	7,111
0,1	100,0	100,0	0,005	0,000
	100,0		0,005	0,000
	100,0		0,005	0,000
0;2	100,5	100,2	0,187	0,111
	101,0		0,869	0,694
	99,0		1,140	1,361
0,25	99,2	100,3	0,753	1,138
	100,4		0,110	0,018
	101,2		1,282	0,871
0,35	101,4	99,2	1,852	4,798
	96,6		12,223	7,111
	99,7		0,125	0,227
	100,068		38,299	34,996
	$Y_{moy}$		$SCEt$	$SCEr$
	écart-type			
	1,6540			

**Tableau 22 : Vérification de l'homogénéité des variances de recouvrement**

Ce test doit être non significatif au seuil de significativité de 5 %, le résultat de ce dernier est dans le tableau 22 suivant :

Source de variation	SCE	DDL	Variances	$F_l$	$F(5\%, 4, 10)$
Intra-groupe	34,996	10	3,500	<b>0,24</b>	<b>3,48</b>
Inter-groupe	3,303	4	0,826		
Totale	38,299	14			

**Tableau 23: Etude de validité des moyennes de recouvrement par test de Fisher**

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



### ✚ Estimation du recouvrement moyen et de son intervalle de confiance

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

N	ym	ST :ecart-type	t (5%,14)	IRM	
				min	max
15	100,07	1,6540	2,14	99,15	100,98

***Tableau 24 : Estimation du recouvrement moyen et de son intervalle de confiance***

Avec :

$$IC = [Y_m \pm t * S / \sqrt{n}]$$

**Conclusion:** Le taux de recouvrement varie entre 99,15 et 100,98 % ; la valeur 100 couvre ce domaine donc la méthode est juste.

### **3- Fidélité :**

La répétabilité et la fidélité intermédiaire sont observées à une concentration de 0,2mg/l.

#### ✚ Détermination de pourcentage de recouvrement

Les données sont résumées dans le tableau 25 ci-dessous :

séries	concentration introduite.(mg/l)	absorbance (nm)	concentration retrouvée(mg/l)	R%	y <sub>m</sub>	S <sub>i</sub> <sup>2</sup>
1	0,2	0,728	0,199	99,27	99,24	0,00130248
	0,2	0,739	0,198	99,23		
	0,2	0,702	0,198	99,20		
2	0,2	0,698	0,199	99,34	99,46	0,02248125
	0,2	0,738	0,199	99,40		
	0,2	0,717	0,199	99,63		
3	0,2	0,728	0,203	101,35	101,57	0,03759266
	0,2	0,739	0,203	101,70		



	0,2	0,702	0,203	101,67		
--	-----	-------	-------	--------	--	--

**Tableau 25 : Données utilisés pour évaluer la fidélité**

**Homogénéité des variances par le test de Cochran**

Le résultat de ce test est résumé dans le tableau 26 suivant :

<b>TEST DE COCHRAN</b>			
$S^2_{\max}$	$\sum S_i^2$	$C_0$ calculé	$C_{(5\%,3,3)}$
<b>0,038</b>	<b>0,061</b>	<b>0,612</b>	<b>0,833</b>

**Tableau 26 : Homogénéité des variances de fidélité par le test de Cochran.**

Les résultats indiqués sur le tableau [ $C$  calculé = 0,612 <  $C$  tabulé = 0.833], nous permettent de dire que les variances des trois groupes peuvent donc être considérées comme homogènes au seuil  $\alpha = 5\%$ .

**Recherches des moyennes et des valeurs suspectes (Test de GRUBBS)**

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

Le résultat de ce test est illustré dans le tableau 27 suivant :

<b>TEST DE GRUBBS</b>	<b>Test des moyennes</b>		$G1_{\text{calculé}}$	$G_{\text{table}(5\%, 3)}$
	MAX[ $y_i$ moy]	<b>101,57</b>	<b>1,15</b>	<b>1,155</b>
	MIN[ $y_i$ moy]	<b>99,24</b>	<b>0,66</b>	
	<b>Test des valeurs suspectes</b>		$G2_{\text{calculé}}$	$G_{\text{table}(5\%, 3)}$
	<b>Série incriminée : 1</b>			
MAX[ $y_j$ ]	<b>99,27</b>	<b>1,070</b>	<b>1,155</b>	
MIN[ $y_j$ ]	<b>99,20</b>	<b>0,910</b>		

**Tableau 27: Moyens aberrants des données de fidélité par test de GRUBBS**

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



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

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

**✚ Estimation de la répétabilité et la Fidélité intermédiaire**

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

➤ Le résultat de cette estimation est résumé dans le tableau 28 suivant :

**❖ Répétabilité**

	Variance ( $S_r^2$ )	$t_{(95\%, 6)}$	Seuil de répétabilité	$CV_r(\%)$
<b>Répétabilité</b>	0,02	2,440	<b>0,49</b>	<b>0,14</b>

**Tableau 28 : Calcul du coefficient de répétabilité.**

Nous observons bien que le coefficient de variation de la répétabilité est égal à 0,14%, il est inférieur à 2% donc la méthode est répétable.

**❖ Fidélité Intermédiaire**

Le résultat de cette estimation est résumé dans le tableau 29 suivant :

	$\bar{n}$	$S_d^2$	$S_L^2$	$S_{FI}^2$	$CV_{FI}(\%)$
<b>Reproductibilité</b>	3	4,99	1,66	1,68	<b>1,29</b>
	$t_{(95\%, 6)}$		<b>Seuil de reproductibilité</b>		
	2,44		4,47		

**Tableau 29 : Calcul de coefficient de fidélité intermédiaire.**





Nous observons bien que le coefficient de variation de fidélité intermédiaire est égal à 1,29%, il est inférieur à 2% ce qui est acceptable.

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

### III-Validation par le profil d'exactitude

On procède le même mode opératoire que la méthode classique sauf on effectue trois séries.

Les résultats obtenus sont résumés dans les deux tableaux 30 et 31 suivants :

Nombre de niveau	Concentration (mg/l)	Réponse analytique (nm)		
		Série n°1	Série n°2	Série n°3
1	0,05	0,160	0,143	0,139
	0,05	0,155	0,160	0,156
	0,05	0,163	0,155	0,162
2	0,1	0,298	0,284	0,311
	0,1	0,320	0,284	0,285
	0,1	0,295	0,283	0,295
3	0,2	0,579	0,569	0,597
	0,2	0,568	0,571	0,590
	0,2	0,610	0,552	0,594
4	0,25	0,728	0,739	0,791
	0,25	0,733	0,712	0,755
	0,25	0,717	0,717	0,65
5	0,35	1,015	1,004	1,026
	0,35	1,071	0,957	1,059
	0,35	0,993	1,043	1,032

**Tableau 30 : Les données brutes (standards d'étalonnage)**

Nombre de niveau	Concentration (mg/l)	Réponse analytique (nm)		
		Série n°1	Série n°2	Série n°3
sans ajout	0	0,115	0,116	0,117
	0	0,117	0,118	0,115
	0	0,115	0,116	0,115
1	0,05	0,242	0,242	0,243
	0,05	0,246	0,247	0,245
	0,05	0,245	0,245	0,243
2	0,1	0,428	0,415	0,425



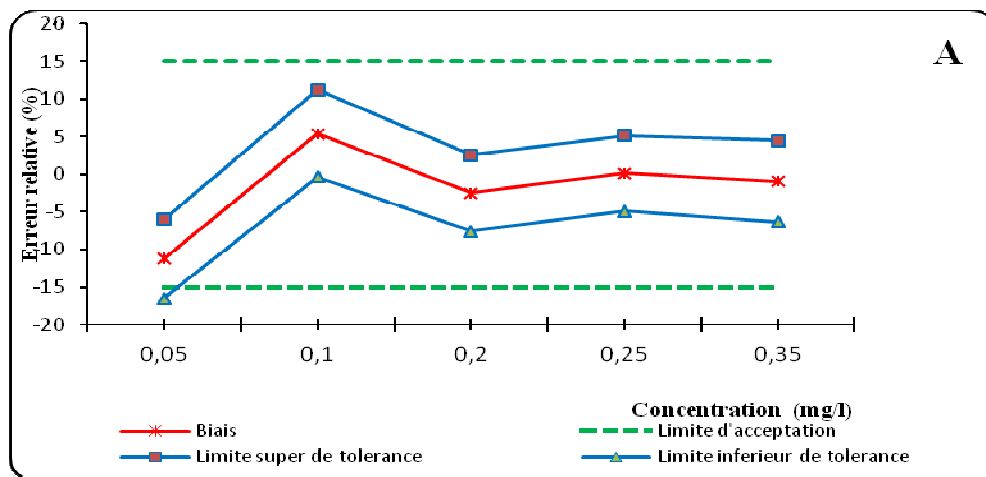
	0,1	0,424	0,428	0,416
	0,1	0,410	0,423	0,416
3	0,2	0,672	0,677	0,679
	0,2	0,693	0,672	0,674
	0,2	0,681	0,684	0,682
4	0,25	0,837	0,839	0,844
	0,25	0,839	0,843	0,837
	0,25	0,840	0,836	0,839
5	0,35	1,121	1,125	1,121
	0,35	1,118	1,113	1,119
	0,35	1,114	1,117	1,113

***Tableau 31 : Les données brutes (standards de validation)***

### **1- Sélection du modèle de régression approprié**

Différents profils d'exactitude sont construits à partir de ces données. (Voir l'annexe figure 1).

A l'examen de ces profils, nous avons constaté que l'intervalle de tolérance (IT) se trouve dans les limites d'acceptations ( $\pm 15\%$ ) dans les modèles (A, D). Ceci pour tous les niveaux de concentrations à l'exception du niveau le plus faible (0,05mg /l), mais leur application en routine peut être longue et pas simple. En conséquence, nous avons sélectionné le modèle linéaire simple (A) qui, d'une part répond aux objectifs de notre méthode, et d'autre part est commode en analyse de routine



***Figure15 : Profil d'exactitude du modèle de régression simple***

### **2- Justesse**

La justesse fournit une indication sur les erreurs systématiques de la procédure analytique. Elle est exprimée en biais absolu (mg/ml) ou en biais relatif (%). Elle est estimée au moyen des standards de calibration sur cinq niveaux de concentration (de 0,05 à 0,35 mg/l).



Le pourcentage de récupération permet de déterminer, 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 tableau 32 présente les résultats de la justesse :

Serie	X-intd	X Trouvé	Moy_X Trouvé	Moy_gen	Biais mg/ml	Biais %	R%
Serie1	0,05	0,044	0,045	0,04437	-0,0056	-11,262	88,74
	0,05	0,045					
	0,05	0,045					
Serie2	0,05	0,044	0,045				
	0,05	0,045					
	0,05	0,045					
Serie3	0,05	0,043	0,043				
	0,05	0,044					
	0,05	0,043					
Serie1	0,1	0,109	0,106	0,10539	0,0054	5,389	105,39
	0,1	0,107					
	0,1	0,103					
Serie2	0,1	0,105	0,107				
	0,1	0,109					
	0,1	0,108					
Serie3	0,1	0,104	0,103				
	0,1	0,102					
	0,1	0,102					
Serie1	0,2	0,194	0,197	0,19493	-0,0051	-2,536	97,46
	0,2	0,200					
	0,2	0,197					
Serie2	0,2	0,197	0,197				
	0,2	0,195					
	0,2	0,199					
Serie3	0,2	0,191	0,191				
	0,2	0,190					
	0,2	0,192					
Serie1	0,25	0,251	0,251	0,25029	0,0003	0,116	100,12
	0,25	0,251					
	0,25	0,252					
Serie2	0,25	0,254	0,254				
	0,25	0,255					
	0,25	0,253					
Serie3	0,25	0,247	0,246				
	0,25	0,245					
	0,25	0,246					
Serie1	0,35	0,350	0,348	0,34668	-0,0033	-0,948	99,05
	0,35	0,348					
	0,35	0,347					
Serie2	0,35	0,354	0,352				
	0,35	0,349					
	0,35	0,352					
Serie3	0,35	0,341	0,340				
	0,35	0,341					
	0,35	0,339					

Comme le montre le **Tableau 32 Résultats de la justesse de la méthode de dosage** les résultats obtenus sont compris entre 88,74 et 106,12 %.



### **3- Fidélité**

La fidélité fournit une indication sur les erreurs dues au hasard. Elle est réalisée en calculant la répétabilité et la fidélité intermédiaire à chaque niveau de concentration utilisé en validation.

Le tableau 33 présente les résultats de la fidélité

Niveaux de concentration	écart-type de répétabilité (mg/l)	écart-type de fidélité intermédiaire (mg/l)	CV de répétabilité( %)	CV <sub>FI</sub> ( %)
0,05	0,0006	0,0009	1,37	2,18
0,1	0,0023	0,0029	2,19	2,78
0,2	0,0025	0,0007	1,28	2,09
0,25	0,0007	0,0042	0,31	1,67
0,35	0,0017	0,0062	0,5	1,81

***Tableau 33 : Résultats de la fidélité de la méthode de dosage***

### **4- Exactitude**

L'exactitude reflète l'étroitesse d'agrément entre le résultat obtenu et la valeur de référence acceptée par convention ou considéré comme valeur vraie. L'exactitude tient compte de l'erreur totale liée au résultat, c'est-à-dire des erreurs systématique et aléatoire.

L'exactitude de la méthode est représentée à partir du profil d'exactitude tel qu'il est illustré dans la figure 15.

Quantité introduite	Limite supérieure %	Intervalle de tolérance inférieure %	Intervalle de tolérance supérieure %	Limite inférieure %
0,05	15	-6,00	-16,52	-15
0,1	15	11,17	-0,39	-15
0,2	15	2,51	-7,58	-15
0,25	15	5,11	-4,88	-15
0,35	15	4,45	-6,34	-15

***Tableau 34 : Résultats de l'exactitude de la méthode de dosage***

Au vu des résultats présentés dans le tableau 34, la méthode proposée est exacte dans l'intervalle de concentration compris entre [0,1 et 0,35] mg/l, puisqu'à chaque niveau de concentration, à l'exception de la faible concentration, les différentes limites de tolérance des résultats restent incluses dans les limites d'acceptation de  $\pm 1$  5%.

### **5- Limite de quantification**



---

La LQ a été obtenue en calculant la plus petite concentration en dessous de laquelle les limites d'exactitude ou les limites de tolérance sont en dehors des limites d'acceptation. Etant donné que le profil d'exactitude obtenu en considérant le modèle de régression sélectionné est inclus dans les limites d'acceptation, l'intersection entre l'intervalle de tolérance supérieure et la limite d'acceptation correspond à la limite de quantification (voir figure15).  $LQ = 0,06\text{mg/l}$ .



## *Conclusion générale*

L'objectif de ce travail réalisé au sein du laboratoire de l'ONEE, est la validation de la méthode de dosage de nitrate dans l'eau traitée.

Cette validation a été basée sur deux stratégies de validation :

- ✓ Classique.
- ✓ Profil d'exactitude.

D'après les résultats obtenus suite à la vérification statistique des critères de validation : linéarité, justesse, fidélité et profil d'exactitude, on peut déduire que cette méthode analytique est valide selon les deux approches ce qui permet de conclure que cette méthode est applicable comme analyse de routine au sein du laboratoire interne de l'ONEE.

Au cours de ce stage, j'ai pu assister et même réaliser des fonctions valorisantes, ce qui m'a permis d'acquérir de nouvelles connaissances dans plusieurs domaines, notamment celui du traitement de l'eau, de l'instrumentation, et des méthodes d'analyse.

Ce stage a été pour moi une occasion, d'une part, d'avoir des riches contacts humains avec tout le personnel professionnel de la société. Et d'autre part, d'avoir une idée réelle sur l'application des études statistiques à l'échelle industrielle. Ceci sera, sans doute, une énorme opportunité pour mon futur parcours professionnel.



## *Références bibliographique*

- [1] [www.onep.ma/index.htm](http://www.onep.ma/index.htm)
- [2] document de l'ONEE
- [3] [www.cnrs.fr/cw/dossiers/doseau/](http://www.cnrs.fr/cw/dossiers/doseau/)
- [4] [www.wikipedia.org](http://www.wikipedia.org)
- [5] [www.une-eau-pure.com](http://www.une-eau-pure.com)
- [6] Poudres et explosifs; articles de pyrotechnie; allumettes; alliages pyrophoriques; matières inflammables, chapitre 36,1 janvier 2007
- [7] Institut national de santé publique du Québec, Groupe scientifique sur l'eau, Fiche Nitrates/Nitrites, juillet 2003
- [8] [www.cpepesc.org/L-EUTROPHISATION](http://www.cpepesc.org/L-EUTROPHISATION)
- [9] [www.bretagne-environnement.org](http://www.bretagne-environnement.org)
- [10] ICH harmonised tripartite guideline. Validation of analytical procedures
- [11] Profil d'exactitude Max Feinberg