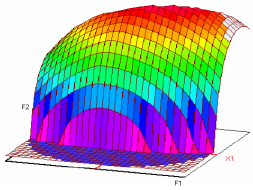
Université Sidi Mohammed Ben Abdellah
Faculté des Sciences et Techniques
www.fst-usmba.ac.ma

Année Universitaire : 2014-2015



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 Statistique de la Méthode de Dosage de l'Ammonium dans l'Eau par Spectrophotométrie d'UV visible

Nom et prénom : BOUMJAHED Imane

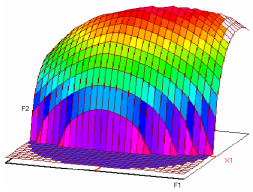
Encadré par:

- **Mr. HAMDANI Driss (ONEE Fès)**
- **Pr. MELIANI Abdeslam (FST Fès)**

Soutenu Le 22 Juin 2015 devant le jury composé de:

- **Mr. Abdeslam MELIANI, professeur FST - FES**
- **Mr. Abdelhadi LHASSANI, professeur FST - FES**
- **Mr. Hicham CHTIOUI, professeur FST - FES**

Stage effectué à : Office National de l'Eau et de l'Électricité Fès



Master ST CAC Agiq

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

Nom et prénom: BOUMJAHED Imane

Année Universitaire : 2014/2015

Titre: Validation Statistique de la Méthode de Dosage de l'Ammonium dans l'Eau par Spectrophotométrie d'UV visible

Résumé

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

E*n conséquence, ce laboratoire a obtenu en 2014, la certification des activités de traitement et de production d'eau potable, selon le référentiel NM ISO 22000-V*

L*'objectif de mon travail au sein du laboratoire de Contrôle de la qualité de l'eau potable vise à valider la technique de dosage de l'ammonium dans l'eau par spectrophotométrie d'UV-visible, en se basant sur la méthode classique : La limite de détection et de quantification, la spécificité, La linéarité, La justesse et La fidélité.*

L*'ensemble des résultats obtenus, nous permet de confirmer la validation de la méthode de dosage de l'ammonium dans l'eau traitée par la spectrophotométrie d'UV-visible.*

Mots clés: validation, Ammonium, Spectrophotométrie d'UV visible, test statistique, ONEE.

REMERCIEMENTS

Mes remerciements s'adressent au corps administratif de m'avoir offert cette opportunité de stage et surtout à Mr Driss BENTASSIL Responsable du service qualité pour son accueil, sa compréhension.

Je tiens à dire un immense merci à Mr Driss HAMDANI pour son aide, ses conseils et son encouragement, qui m'a aidé à réaliser ce travail au sein de l'entreprise. Par la même occasion je remercie tous le personnel du laboratoire, et surtout Mme Ouali Alaoui Oumkeltoum pour leur aide, soutien et le lien fraternel que nous eûmes partagé tout au long de ce stage.

Je n'oublierais pas de remercier tous ceux qui ont participés de près ou de loin au déroulement de mon stage à l'ONEE-branche Eau, pour leurs soutiens continus et leurs aides à enrichir mes connaissances.

J'adresse également mes vifs remerciements au Pr. A.MELIANI, pour son encadrement irréprochable durant mon stage. Je voudrais non seulement le remercier pour ses précieux conseils et sa grande disponibilité mais également pour sa gentillesse et son soutien, qu'il trouve ici l'expression de ma plus profonde reconnaissance.

Je remercie aussi les membres du jury, Pr.H.CHTIOUI et Pr.A.LHASSANI, d'avoir accepté de juger ce travail.

J'adresse mes remerciements à Monsieur le Pr. EL Mestafa EL HADRAMI responsable du master CAC AGIQ, et tous mes professeurs à la faculté des Sciences et Techniques Fès.

Un grand merci à mes parents pour m'avoir permis de réaliser mes longues études et pour tous leurs sacrifices consentis. Sans vous, je n'aurais jamais pu aller jusqu'au bout.

Enfin, je vous remercie mes chers camarades pour l'agréable année universitaire qu'on a passé ensemble.

Table des matières

Introduction générale 6

I. Présentation de L'ONEE 8

1. La certification NM ISO 22000-V 9
2. Complexe de production d'Oued Sebou : 9
3. Laboratoire Régional de Fès : 9
4. Approche théorique de L'EAU et sa composition chimique. 10
5. Différentes types d'eau. 11
6. Présentation de la filière de traitement à la station 12

Partie Bibliographique :

I. Généralités 18

1. Définition : 18
2. D'où vient l'ammonium que l'on trouve dans l'eau ? 18
3. Effets sur la santé 18
4. Effets sur l'environnement 19
5. Techniques d'élimination : 19
6. Différentes méthode de dosage de l'ammonium dans l'eau 23

II. La spectrophotométrie 23

III. La validation d'une méthode d'analyse 24

1. Définition de la validation 24
2. Méthodologie de validation d'une méthode : 25
   - ❖ Détermination de la limite de détection et de quantification 25
   - ❖ Étude de la spécificité 26
   - ❖ Étude de linéarité 28

A. Test d'homogénéité des variances (COCHRAN) **28**

B. Test de l'existence d'une pente significative **28**

C. Test de validité de la droite de régression « Test de FISCHER » : **29**

- ❖ Étude de la justesse 30

A. Test d'homogénéité des variances : **30**

B. Test d'homogénéité des moyennes : **30**

❖ Fidélité....31
A. Test d'homogénéité des variances des recouvrements aberrante:....31
B. Recherche d'une moyenne des recouvrements aberrants : Test de Grubbs simple ...31
❖ La répétabilité :....32
A. Estimation de la variance de répétabilité (variance intra série) :....32
❖ La fidélité intermédiaire (intra laboratoire):....32
B. Estimation de la variance inter série :....32
C. Estimation de la variance de FI :....32

Partie Expérimentale :

I. Dosage de l'ammonium :....35
1. Principe et théorie :....35
2. Réactifs :....35
II. Courbe d'étalonnage....36
III. Validation par la méthode classique....37
1. Détermination de la limite de détection et de quantification :....38
2. Matrice D'analyse : effet de matrice....39
A. Calcul des paramètres statistiques pour les deux droites D1 et D2....39
B. Test de comparaison des paramètres a_1 et a_2....40
3. Étude de linéarité....40
A. Test d'homogénéité des variances :....41
B. Test de l'existence d'une pente significative par test F de Fisher (ANOVA)....42
C. Test de la validité de la droite de régression par le test de Fisher....42
4. Justesse....43
A. Test d'homogénéité des variances :....43
B. Test d'homogénéité des moyennes par Test de Fisher....44
C. Estimation du recouvrement moyen et de son intervalle de confiance....44
5. Étude de la Fidélité....45
A. Homogénéité des variances par le test de Cochran....46
B. Recherches des moyennes et des valeurs suspectes :....46
C. Estimation de la répétabilité et la Fidélité intermédiaire....47

Conclusion....48

Introduction générale

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

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

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

Pour cela, il est primordial de se doter d'outils d'analyses très précis et fiables et de techniques très fines pour assurer aux citoyens une eau saine conforme aux réglementations nationales et internationales, chose qui ne peut être atteinte qu'à travers l'utilisation des méthodes statistiques de la validation.

L'objectif de ce travail au sein du laboratoire de Contrôle de la qualité de l'eau potable vise à valider la technique de dosage de l'ammonium dans l'eau traitée par la spectrophotométrie d'UV visible, car cette espèce est classée parmi les substances indésirables par OMS à cause de son impact sur la santé et sur l'environnement. Cette validation est basée sur la méthode classique : la spécificité, la linéarité, la fidélité, la justesse, la limite de détection et la limite de quantification.

Le contenu de ce rapport couvre :

- Introduction générale
- Présentation de l'ONEE
- Partie Bibliographique
- Patrie expérimentale

PRÉSENTATION DE L'ONEE

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

I. PRESENTATION DE L'ONEE

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

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

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

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

Elle couvre trois directions provinciales :

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

Elle supervise aussi l'exploitation et la maintenance des installations existantes dans les centres de production et de distribution qui sont sous sa responsabilité. Les ressources utilisées par l'ONEE de Fès, pour la production de l'eau potable sont :

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

1. La certification NM ISO 22000-V

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

En recevant cette distinction, l'unité de production d'eau potable de Sebou - Fès de l'Office National de l'Électricité et de l'Eau Potable devient ainsi la première unité de l'Office à être certifiée pour les activités de traitement et de production d'eau potable. (1)

2. Complexe de production d'Oued Sebou :

Ce complexe comprend deux stations :

La station de prétraitement : située à Sebou, son rôle est d'extraire l'eau brute et de diminuer le taux de matière en suspension jusqu'à une valeur inférieure à 2g/l et de la refouler jusqu'à la station de traitement.

La station de traitement Ain Noukbi : la station assure :

Le traitement des eaux reçues de la station de prétraitement selon une série d'étapes Le contrôle de la qualité des eaux traitées (dans le laboratoire régional). Refoulement des eaux vers le réservoir BAB HAMERA.

3. Laboratoire Régional de Fès :

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

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

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

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

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

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

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

• Matières minérales

L'eau contient beaucoup d'ions dissous dont les principaux sont le calcium (Ca^{2+}), le sodium (Na^{+}), le potassium (K^{+}), les sulfates (SO_4^{2-}), les chlorures (Cl^{-}) et les nitrates (NO_3^{-})... Ils proviennent essentiellement du lessivage des sols par les eaux de pluie. Aussi, leur teneur

dépend directement de la nature des roches. Elle peut varier du milligramme au gramme par litre pour les eaux les plus salées.

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

• Matières organiques

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

5. Différentes types d'eau.

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

• Eaux météoriques

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

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

• Eaux de surface

L'eau de surface est l'eau qui se trouve à la surface ou proche de la surface du sol. Sa température varie en fonction du climat et de ses saisons. Ses matières en suspension sont variables

Selon la nature et relief des terres à son voisinage. Sa composition en sels minéraux est variable en fonction du terrain; elle retient peu de nitrates. Une eau de surface est ordinairement riche en oxygène et pauvre en dioxyde de carbone.

• Eaux souterraines

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

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

6. Présentation de la filière de traitement à la station

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

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

A- Prétraitement

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

• Dégrillage :

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

Figure 1 : Grilles de filtration

• Relevage :

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

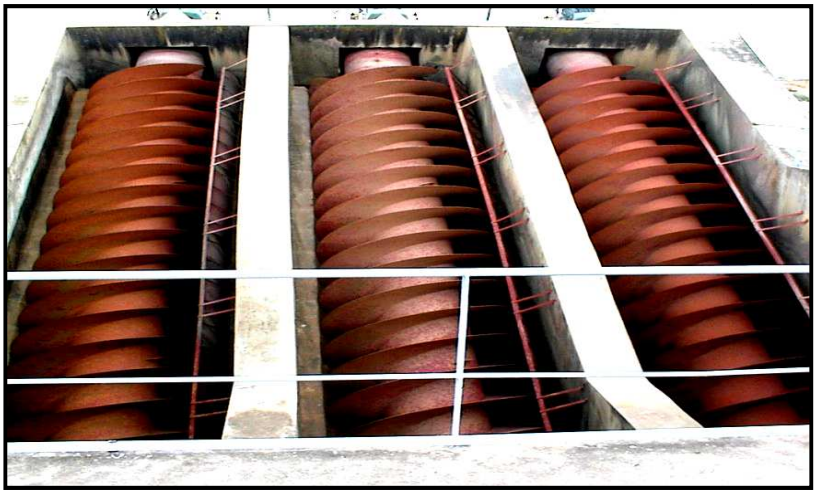


Figure 2 : Vis d'Archimède

• Dessablage :

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

Figure 3 : Dessableur

• Débourbage :

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

Figure 4 : Débourbeur

B- Traitement :

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

Cette phase comporte cinq étapes :

• Pré- chloration :

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

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

• Coagulation –Floculation :

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

• Décantation :

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

Figure 5 : Décanteur

• Filtration :

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

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

Figure 6 : Filtres à sable

- Désinfection :

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

C'est le moyen de fournir une eau bactériologiquement potable, elle est assurée par des oxydants chimiques tels que le chlore, l'ozone, le dioxyde de chlore, le rayonnement UV,…etc.

L'agent de désinfection utilisé à la station de traitement est le chlore.

Dans cette partie, nous présentons des généralités sur l'ammonium, le principe de la Spectrométrie et les critiques de la validation ainsi que son étude statistique

I. GÉNÉRALITÉS

1. Définition :

L'ammonium (NH_4^+) est la forme ionisée de l'azote ammoniacale, il se transforme assez rapidement en nitrates et nitrites par oxydation, sa teneur dans les eaux de surface est normalement faible. Une forte présence d'azote ammoniacal est l'indice d'une pollution par des rejets d'origine humaine ou industrielle (industries chimiques, engrais azotés, industries textiles...).

Le niveau maximum de l'ammonium suggéré par l'OMS dans les lignes directrices de la qualité demandée pour l'eau destinée à la consommation est de 0,5 mg/l. (2)

2. D'où vient l'ammonium que l'on trouve dans l'eau ?

L'ammonium, provient essentiellement de plantes et animaux en décomposition, de l'agriculture, et des processus industriels. L'utilisation d'eaux souterraines contenant beaucoup d'ammonium et la chloramination de l'eau sont également partiellement responsables des niveaux d'ammonium. Les eaux souterraines dites anaérobiques (qui ne sont pas oxygénées) peuvent contenir de grandes quantités d'ammonium (>2 mg/l), alors que les eaux de surfaces ont des niveaux environ dix fois inférieurs. Lors d'événements particuliers dans les lacs, comme la mort de la flore d'algues, ou lorsque les couches d'eaux profondes se mélangent aux couches de surface, les niveaux d'ammoniaque peuvent grimper. L'élevage intensif de bétail peut contribuer à trouver de grandes quantités d'ammonium dans les eaux de surface. Ainsi, de hauts niveaux d'ammonium dans l'eau de surface peuvent indiquer les pollutions de sources très variées. (2)

3. Effets sur la santé

NH_4^+ n'est pas très toxique. Ces effets directs sur la santé sont encore assez méconnus. L'ammonium est le plus fréquemment rencontré sous forme de chlorure d'ammonium. Cette substance n'est pas réellement dangereuse pour la santé. Néanmoins son inhalation peut provoquer des toux, son contact avec la peau ou les yeux des rougeurs, son ingestion des nausées, des maux de gorge, des vomissements. Aussi en cas d'inhalation il est préférable de rester à l'air frais au repos et de consulter un médecin. En cas de contact avec la peau ou les yeux il faut rincer abondamment avec de l'eau. En cas d'inhalation il faut boire de l'eau abondamment et consulter un médecin.(3)

4. Effets sur l'environnement

L'ammonium est lui-même peu toxique mais il peut provoquer plusieurs problèmes tels que la corrosion des conduites, la reviviscence bactérienne à l'intérieur de celles-ci, la diminution de l'efficacité du traitement au chlore et le développement de microorganismes responsables de saveurs et d'odeurs désagréables.

Au niveau du milieu naturel, sur les plantes, cela entraîne un déséquilibre dans leur alimentation et augmente leur fragilité vis-à-vis d'autres facteurs secondaires de stress. Suivant les caractéristiques physico-chimiques des sols et des eaux cela peut déboucher, soit sur un enrichissement en azote, soit sur une acidification avec disparition de la faune et de la flore dans les cas extrêmes. (3)

5. Techniques d'élimination :

✓ Traitement biologique :

Un procédé performant mais nécessitant certaines contraintes d'exploitation. L'élimination biologique de l'ammonium (nitrification) s'effectue en deux étapes, mettant en œuvre deux types de bactéries aérobies et autotrophes (c'est-à-dire consommatrices de carbone minéral), qui transforment l'ion ammonium en nitrites, puis en nitrates.(4)

$$NH_4^+ \xrightarrow[NH_4^+ + 3/2O_2 \rightarrow NO_2^- + 2H^+ + H2O]{\text{Nitritation (Nitrosomonas)}} NO_2^- \xrightarrow[NO_2^- + ½\ O_2 \rightarrow NO_3^-]{\text{Nitratation (Nitrobacter)}} NO_3^-$$

✓ L'échange ionique :

Il est possible d'utiliser des résines naturelles, les zéolithes (chabazite, modernite, clinoptilolite), ou des résines synthétiques, ces dernières étant à privilégier pour des raisons de longévité et de facilité de mise en œuvre. Celles-ci, de type cationique, fixent en priorité les ions calcium et magnésium, et, dans une moindre mesure, les ions ammonium. Leur utilisation ne se justifie donc que dans le cadre d'un traitement d'adoucissement. Elles permettent alors l'élimination de l'ammoniaque et même éventuellement de certains micropolluants cationiques (arsenic, gallium…). Ce procédé repose sur l'échange des ions ammonium contenus dans l'eau avec des ions sodium contenus dans la résine, selon la réaction suivante : (4)

$$\mathbf{R\text{-}Na + \{NH_4^+\} \rightarrow \{R\text{-}NH_4^+\} + Na^+}$$

Après saturation, les résines doivent être régénérées.

✓ Oxydation chimique

En traitement des eaux le principaux agent d'oxydation chimique employé par la station de traitement est le chlore

- **Chloration :**

L'hydrolyse du chlore se produit selon les réactions ci-après:

$$Cl_2 + H_2O \longrightarrow HOCl + Cl^- + H^+$$

$$HOCl \rightleftharpoons H^+ + OCl^-$$

- **Demande en chlore :**

Cette méthode a pour but de déterminer la quantité du chlore nécessaire (break point) qu'il faut injecter à l'eau brute lors de pré-chloration.

On commence d'abord par la détermination de la concentration du chlore qui se trouve dans l'eau de javel.

❖ Mode opératoire :

Dans un erlenmeyer on introduit successivement :

- 1ml de l'eau de javel (NaOCl)
- 10ml de solution d'iodure de potassium (KI à 10%)
- 10ml de solution d'acide acétique (CH_3COOH) 9N
- On titre l'iode libéré par une solution de thiosulfate de sodium ($Na_2S_2O_3$) N/10 jusqu'à décoloration.

Le titre de l'eau de javel est donné par la relation suivante :

[Eau de javel] =Tb×3,55(g/l)

Tb (tombée de burette) : représente le volume exprimé en ml de thiosulfate de sodium N/10 versé au point d'équivalence.

❖ **Détermination du break-point :**

- ✓ on diluera la solution de l'eau de javel avec de l'eau distillée de façon à avoir une solution à 0,1g/l
- ✓ on prépare 12 flacons de verre brun de volume 250ml, que l'on numérote. On introduit dans chacun des flacons 100ml d'eau à analyser, puis on ajoute des quantités connues de solutions chlorées, croissantes de flacon en flacon, de façon à avoir des concentrations précises en chlore actif ;
- ✓ on laisse les flacons à l'obscurité pendant 30min après les avoirs bouchés et agités ;
- ✓ au bout de 30min (temps de contact) exactement on dose le chlore résiduel avec un comparateur par introduction de réactif colorimétrique habituel diéthyle paraphenyléne diamine (DPD).

❖ **Détermination du chlore résiduel libre :**

Le chlore résiduel libre dans une eau traité est détermine par le test de DPD, indicateur d'essai au moyen d'un comparateur visuelle.

Ce test consiste à ajouter un comprimé réactif à l'échantillon ce dernier donne une coloration qui sera ensuite comparée aux couleurs de comparateur, on détermine enfin la quantité du chlore résiduel présente dans l'eau en mg/l

On trace la courbe du chlore résiduel en fonction du chlore injecté

En présence d'ammonium ou des substances aminées le chlore forme des chloramines selon les réactions suivantes:

$$NH_4^+ + HOCl \longrightarrow NH_2Cl + H_2O + H^+ \quad (1)$$

$$NH_2Cl + HOCl \longrightarrow NHCl_2 + H_2O \quad (2)$$

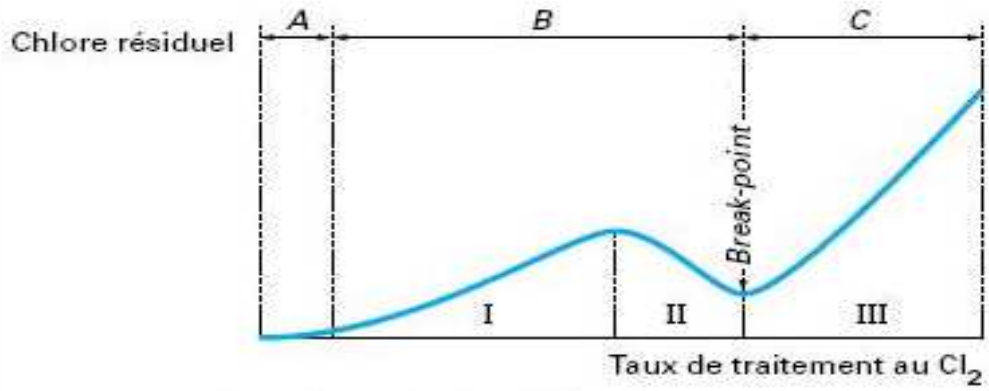
$$NHCl_2 + HOCl \longrightarrow NCl_3 + H_2O \quad (3)$$

Lorsque la réaction (1) est terminée l'excès de chlore ajouté provoque la destruction des chloramines selon la réaction :

$$2NH_2Cl + HOCl \longrightarrow N_2 + 3HCl + H_2O \quad (4)$$

Lorsque la réaction (4) est terminée le chlore ajouté en excès se trouve sous forme de chlore libre. La présence des amines ou d'ammonium entraine que la dose de chlore nécessaire pour obtenir un traitement efficace soit beaucoup plus élevée, car une partie très importante est consommée par des composés aminés.

Nous appelons break point le point où apparaît le chlore libre. Dans le cas où il y présence de composés aminés nous obtenons une courbe caractéristique de la forme suivante :



I formation des chloramines
II destruction des chloramines
III chlore libre
A demande en chlore initiale
B chlore résiduel sous forme de chloramines
C chlore résiduel sous forme de chlore libre

Figure 7: break-point

Il est très important de connaître exactement le point critique car il va permettre déterminer la dose exacte de chlore qu'il va falloir ajouter. Si nous ajoutons une dose plus petite que celle du break point le traitement ne sera pas efficace car le chlore aura été consommé par les composés aminés et il n'y aura pas de présence de chlore libre qui est l'agent responsable de la désinfection.

Le traitement par chlore est employé dans les cas où la désinfection ne demande qu'un taux de traitement très faible, quelques dixièmes de gramme par mètre cube. Dans ce cas l'emploi de chlore ne conduit pas à des dépenses importantes, ce qui permet de réduire les coûts. Le chlore n'a ainsi pas de concurrent dans ces conditions. Il faut noter que l'absence de composés aminés est une condition qui doit être remplie pour que le chlore puisse être employé.

6. Différentes méthode de dosage de l'ammonium dans l'eau

❖ Méthode potentiométrique :

La mesure de l'activité ionique de l'ammoniac dans des conditions expérimentales bien définies de concentration en ions et de pH, permet de déterminer la concentration en ammonium dans l'eau. [5]

Matériel utilisé

- Électrode spécifique.
- Appareil de mesure.
- Agitateur électro-magnétique.

❖ Méthode de nessler :

Il s'agit d'une méthode spectrophotométrique : le réactif de Nessler réagit avec les ions NH_4^+ en présence de KOH ou de NaOH ; il se forme un composé brun - orangé. La concentration en ions est calculée à partir de la mesure de l'absorbance à 420 nm effectuée avec un spectrophotomètre. [5]

❖ Méthode du bleu d'indophénol

Les ions ammonium, même à l'état de traces, réagissent avec le réactif de Berthelot pour donner une coloration bleu à bleu violacé foncé qui est utilisée dans une méthode spectrophotométrique pour doser les ions NH_4^+ [6]

II. LA SPECTROPHOTOMÉTRIE

1. Définition

La spectrophotométrie UV / Visible repose sur l'interaction du rayonnement électromagnétique et de la matière dans le domaine s'étendant du proche UV au très proche soit entre 180 et 1100 nm.

Le domaine spectral concerné est subdivisé en trois plages appelées proche UV, visible et proche IR (185-400 ; 400-800 ; 800 commerciaux recouvrent la gamme allant de 190 à 950 nm.

2. Principe de la loi d'absorption de la lumière - loi de BEER-LAMBERT

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

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 I0 et I : l'intensité d'une lumière monochromatique traversant un milieu où elle est absorbée décroît de façon exponentiel : $I = I0e^{-klC}$

*I0 : 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 (Io/I) = klC/2.3 =ε l C.

* log (I0/I) : est appelé absorbance (A) ou la densité optique ;

* I/I0 : T est la transmission ;

* 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 $L.mol^{-1}.cm^{-1}$.

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

$$\mathbf{A = -\log T = \varepsilon\, l\, c}$$

III. LA VALIDATION D'UNE MÉTHODE D'ANALYSE

1. Définition de la validation

Selon la norme ISO 17025 : La Validation d'une méthode est la procédure par laquelle on démontre, preuves expérimentales à l'appui, que les performances de la méthode permettent de répondre aux exigences de l'usage auquel elle est destinée.

2. 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.

Tableau 1 : Étapes de validation d'une méthode analytique

Étapes	Objectifs	Outils de validation
Champs d'application	-Définir le domaine d'analyse -définir la matrice	-Limite de détection et de quantification -Limite de linéarité -Étude de spécificité
Erreur systématique (biais)	-Réponse linéaire dans l'échelle de valeurs analysables - Justesse de la méthode	- Étude de linéarité -Étude de justesse
Erreur aléatoire	-Fidélité de la méthode	-Étude de répétabilité - Étude de reproductibilité intra laboratoire

Étape 1 : champs d'application de la méthode :

❖ **Détermination de limite de détection et de quantification :**

La limite de détection d'une méthode est la plus petite quantité d'un analyte à examiner dans un échantillon, pouvant être détectée et considérée comme différente de la valeur du blanc (avec une probabilité donnée) mais non nécessairement quantifiée.

La limite de quantification d'une méthode est la concentration minimale qui peut être quantifiée à l'aide d'une méthode d'analyse avec une fiabilité définie.

C'est la concentration équivalente à 10 fois l'écart type obtenu lors de l'établissement de la LDM.

- ***Protocole de calculs :***

Méthode 1 :

LDM = 3 × *S*

LQM = 10 × *S*

Avec :

LDM : Méthode de calcul de la limite de détection d'une méthode

LQM : Méthode de calcul de la limite de quantification d'une méthode

S : l'écart-type sur les n mesures de blancs.

Méthode de calcul du ratio de conformité (R)

Le calcul du ratio de conformité nous permet de déterminer la validité d'une démarche pour l'établissement d'une limite de détection. En général, si le résultat du calcul pour un ratio R qui sert à l'établissement d'une limite de détection n'est pas supérieur à 4, il faut recommencer la procédure d'établissement de la limite de détection avec un échantillon qui a une concentration plus haute. (7)

$$R = \frac{\bar{x}}{LDM_{\,calculée}} = \frac{\bar{x}}{3s}$$

Méthode 2 :

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

D'où : LD = (3*Sb)/b LQ = (10*Sb)/b

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

❖ **Étude de la spécificité :**

- **Définition des matrices d'étude :**

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 de l'ammonium peut être influencé par les diverses matrices possibles (l'alcalinité, l'acidité, de la couleur, de la turbidité…). En cas de doute sur un effet matrice, des études plus approfondies pourront être réalisées dans le cadre de l'étude de spécificité.

- **Méthode des ajouts dosés**

Pour valider une méthode d'analyse, il est nécessaire de vérifier l'existence ou non de l'effet de matrice, qui peut être évalué par comparaison entre les pentes des standards préparés à partir de l'élément à doser seul (standards-étalon) et les standards préparés à partir de l'élément à doser avec matrice (standards-validation). Il y a un effet de matrice quand ces deux droites ne sont pas parallèles. Les pentes sont comparées en utilisant le test de student.

- **Protocole et base de calculs**

A. <u>Test de comparaison des pentes :</u>

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

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

On pose : H_0 : t cal > t tab

H_1 : t cal <t tab

Décision :

• si t calculé < t tabulé : H_0 est rejetée, donc les pentes ne sont pas significativement différentes au risque α, c'est-à-dire qu'il n'y a pas d'effet de matrice.

• si t calculé > t tabulé : H_0 est acceptée, donc les pentes sont significativement différentes au risque α, c'est-à-dire qu'il existe l'effet de matrice.

Étape 2 : Erreur systématique de la méthode :

❖ Étude de 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.

A. Test d'homogénéité des variances (COCHRAN)

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

On pose

• H_0 : les variances sont de même ordre de grandeur.

• H_1 : le maximum des variances est significativement plus grand que les autres.

Interprétation statistique:

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

B. Test de l'existence d'une pente significative

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

La table d'ANOVA permet de résumer les calculs nécessaires

Tableau2 : test de l'existence d'une pente significative par ANOVA

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

Avec :

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

S_r^2 = variation résiduelle.

On pose: H_0: $F_{calculé} > F_{tabulé}$

H_1: $F_{calculé} < F_{tabulé}$

Décision :

• Si : F calculé < F tabulé : donc H_0 est rejetée donc C'est-à-dire le test n'est pas significatif et on ne peut pas valider le modèle linéaire. Dans ce cas, i faut chercher un autre modèle.

• Si : F calculé > F tabulé : H_0 est acceptée donc le test est significatif on conclut à l'existence d'une pente, donc à une dépendance linéaire au seuil de probabilité considéré.

C. 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 (Snl_2) est bien inférieure à l'erreur expérimentale (S_e^2).

Tableau 3: test de validité de la droite de régression « Test de FISCHER » :

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

Avec :

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

S_e^2: Variance expérimentale

$F_{calculé}= S_{nl}^2 / S_e^2$

On pose : H_0 : $F_{calculé} > F\ t_{abulé}$

H_1: $F_{calculé} < F_{tabulé}$

Décision :

• Si : $F_{calculé} < F\ t_{abulé}$; H_0 est rejetée donc le test n'est pas significatif l'erreur du modèle est négligeable ; le domaine de linéarité est considéré comme valide au seuil de probabilité considéré

• Si : $F_{calculé} > F\ t_{abulé}$; H_0 est acceptée donc le domaine choisi n'est pas linéaire.

❖ Étude de la justesse

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

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

$$\textbf{Biais relatif : (\%)} = \frac{\textbf{[(Concentration retrouvée-Concentration introduite)*100]}}{\textbf{Concentration introduite}}$$

Recouvrement : R(%) = (Concentration retrouvée/ Concentration introduite)*100

A. Test d'homogénéité des variances :

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

B. 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.

C. Estimation de recouvrement moyenne :

Après avoir vérifié le test d'homogénéité des moyennes des recouvrements, il est possible de calculer la valeur moyenne Rm 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 ;

St : écart-type total ;

t(α ;N-1) : valeur lue dans la table de Student

Etape3 : Étude de l'erreur aléatoire :

❖ **Fidélité**

Étroitesse 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.

A. 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.

B. 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 petite vis-à-vis des moyennes des autres séries.

$$\frac{|\overline{y_i} - \overline{\overline{y}}|}{S_{\overline{yi}}} < G(\alpha; p)$$

Avec :

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

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

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

On pose:

H_0: $G_{calculé} > G_{tabulé}$

H_1: $G_{calculé} < G_{tabulé}$

Décision :

• Si : $G_{calculé} <$ ou $= G_{tabulé}$: H_0 est rejetée donc le la moyenne testée est considérée comme correcte au seuil de probabilité de 5%.

• Si : $G_{calculé} > G_{tabulé}$: H_0 est acceptée donc la moyenne est dite suspecte ou aberrante selon le seuil considéré (5%) et les valeurs de la série incriminée doivent être alors testées.

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.

A. Estimation de la variance de répétabilité (variance intra série) :

La variance de répétabilité est calculée par la formule suivante :

$$S_r^2 = SCE_{intra}/N\text{-}P$$

❖ **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.

A. Estimation de la variance inter série :

$$S^2_{intersérie} = (SCE\ inter/p\text{-}1)$$

B. Estimation de la variance de FI :

La variance de reproductibilité intra laboratoire est calculée par la formule suivante :

$$S_{FI}^2 = S_r^2 + S_B^2$$

Avec :

$$S_B^2 = (S^2_{intersérie} - S_r^2)/N'$$

Et

$$N' = (1/p-1)(N-(\sum ni^2/N))$$

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

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

Conclusion :

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

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

I. DOSAGE DE L'AMMONIUM :

1. PRINCIPE ET THÉORIE :

En milieu alcalin (10.8<pH<11.4) l'ammoniaque réagit quantitativement avec l'hypochlorite HOCl et donne le monochloramine qui forme avec du phénol en présence des nitroprussiate et un excès d'hypochlorite du bleu d'indophénol susceptible d'un dosage colorimétrique à n = 630 nm Cette méthode est applicable pour des concentrations en ammonium supérieur à 2 Ug/L. Les échantillons contenant plus de 1500 Ug/L doivent être diluée avant l'analyse. [8] [9]

Les réactions probables sont les suivants[8] [9] :

$$NH_3 + HOCl \rightarrow NH_2Cl + H_2O$$

$$NH_2Cl + C_6H_5OH + 2HOCl \rightarrow ClNC_6H_4O + 2H_2O + 2HCl$$

$$C_6H_5OH + ClNC_6H_4O \rightarrow OC_6H_5\ N\ C_6H_4O + HCl$$

2. REACTIFS :

✓ **Citrate de sodium : ($Na_3C_6H_5O_7$, $2H_2O$)**

Dans un bêcher on ajoute à 175 g de citrate de sodium 600ml d'eau désionisée, 15 ml de la solution de soude et quelque pierre ponces. Le mélange est porté à l'ébullition jusqu'à ce que le volume devient inférieur à 500ml, après refroidissement on ajuste le volume à 500 ml.
La solution est conservée dans un flacon de verre fermé, elle reste stable pendent 3 mois. [8] [9]

✓ **Réactif A**

Dissoudre 13.5 g de phénol et 0.15g de nitroprussiates de sodium (Na_2 $[Fe(CN)_5NO]$, $2H_2O$) dans 500ml de l'eau désionisée, cette solution conservée en flacons de verre fermé dans le réfrigérateur reste Stable pendent 2 mois.

Si la solution devient un petit peu vert il faut la jeter. [8] [9]

✓ **Réactif B**

Dissoudre 0.1g d acide dichloroisocyaniruque ($C_3Cl_2N_3NaO_3$, $2H_2O$) dans 50 ml de solution de soude (1N).

Ce réactif est préparé le jour même de la manipulation[8] [9]

Solution étalon d'ammonium (Solution standard 1000mg/l de NH_4^+)

On prépare une solution étalon de concentration 10mg /l à partir d'une solution de chlorure d'ammonium de concentration 1000mg/l

Solution fille étalon10 mg/l

Tableau 4: la gamme d'étalonnage (sans matrice)

Volume de solution fille étalon en ml	0	1	2	5	10	15
Concentration correspondante en NH_4^+ mg//l	0	0.1	0.2	0.5	1	1.5

On complète à 100 ml avec de l'eau désioniée.

- ✓ **Mode opératoire :**
  - Avec une fiole on prend 25 ml de l'échantillon, de la gamme ou de l'eau distillée pour le blanc.
  - On ajoute 1 ml de citrate de sodium, 1ml de réactif A et 1 ml de réactif B
  - On agite à chaque fois qu'on ajoute un réactif.
  - On laisse la préparation pendant 4 heures au minimum et 24h au maximum.
  - On fait la lecture à 630 nm

II. COURBE D'ÉTALONNAGE

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

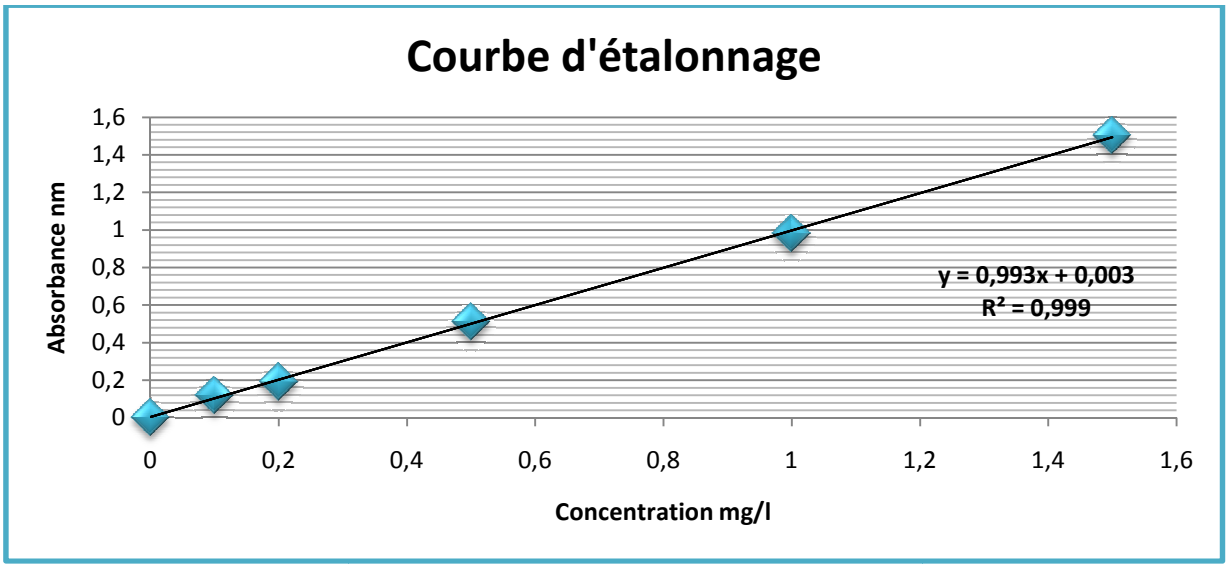


Figure 8 : Courbe d'étalonnage

✓ **Déduction:**

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

III. VALIDATION PAR LA MÉTHODE CLASSIQUE

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

Pour la validation on a pris un intervalle compris entre 0.1 et 1.5mg/l en ammonium

1. Détermination de la limite de détection et de quantification :

✓ Méthode 1

Échantillon : 0.2g/l

Tableau 5: calcul de la limite de détection et de quantification

Série	**Résultats analytique en mg/l**	
1/1	0,224	**Moyen**
2/1	0,221	0,218 mg/l
3/1	0,218	**Écart-type**
4/1	0,223	0,01 mg/l
5/1	0,196	**Ratio**
6/1	0,227	7
7/1	0,208	**LD**
8/1	0,217	**0,03 mg/l**
9/1	0,231	**LQ**
10/1	0,214	**0,10 mg/l**

✓ Méthode 2 :

Tableau 6: calcul de la limite de détection et de quantification

Limite de détection	**Limite de quantification**
0.03 mg/l	0.11 mg/l

Déduction : la limite de détection obtenue est très faible 0.03 (mg/l), il est donc possible de déterminer des quantités très faibles d'ammonium par la spectrométrie.

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

2. Matrice D'analyse : effet de matrice

Tableau 7 : L'ajout dosé (avec matrice)

Niveau	Concentration en mg/l	Absorbance en nm
1	0	0,542
2	0.1	0,607
3	0.2	0,727
4	0.5	1,055
5	1	1,517
6	1.5	2,05

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

Tableau 8 : Paramètres des deux droites D1 et D2

	solution étalon	Ajouts dosés
pente des droites a	0,992	1.009
variance de la pente des droites S^2_a	0,00012	0.0002
ordonnées à l'origine des droites b	0,0038	0.527
variance des ordonnées à l'origine S^2_b	$7,18^{E-05}$	0.0001
variance résiduelle S^2_r	0,0002	0.0004

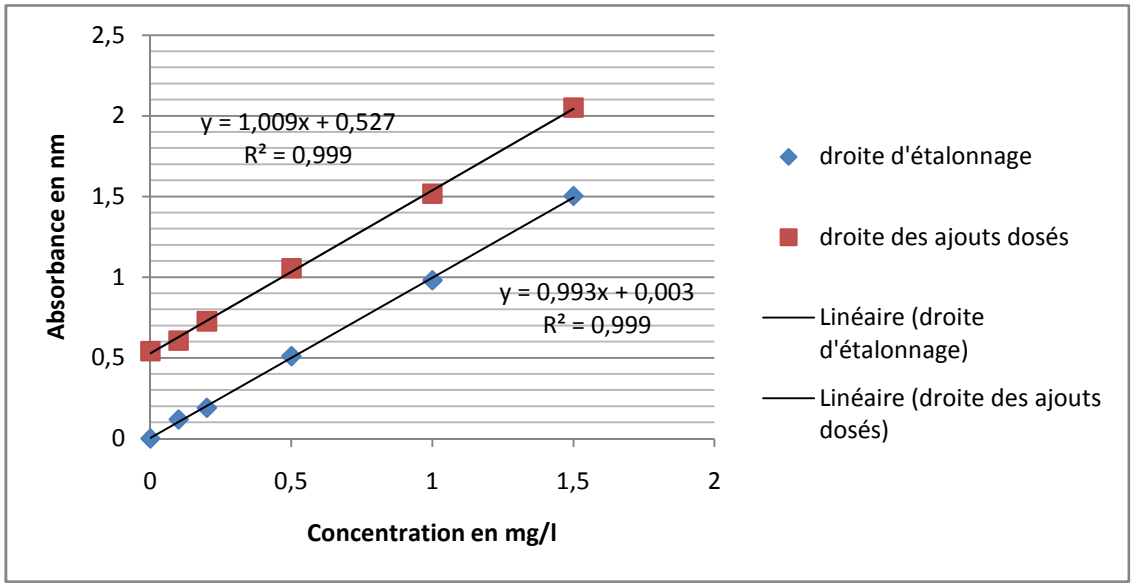


Figure 9 : comparaison de la droite d'étalonnage avec la droite des ajouts dosés

B. Test de comparaison des paramètres a_1 et a_2

La comparaison des pentes a1 et a2 s'effectue avec un test de Student. Ce test se fait à fin de vérifier si un effet de matrice existe.

Fonction discriminante	Valeur critique t à (95%,7)
0.62	2.36

On pose : H_0 : t cal > t tab

H_1 : t cal <t tab

Décision : t calculé < t tabulé ; H_0 est rejetée, donc les pentes ne sont pas significativement différentes au risque α, c'est-à-dire qu'il n'y a pas d'effet de matrice.

3. Étude de 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}.

Tableau 9 : Calcul des variances (sans matrice)

Niveau	Concentration mg/l	Absorbance (nm)	S_i^2
1	0,1	0,109	0,001
	0,1	0,166	
	0,1	0,11	
2	0,2	0,187	0,002
	0,2	0,28	
	0,2	0,213	
3	0,5	0,502	0,007
	0,5	0,639	
	0,5	0,488	
4	1	0,973	0,001
	1	1,043	
	1	1,017	
5	1,5	1,5	0,001
	1,5	1,501	
	1,5	1,451	

A. Test d'homogénéité des variances :

Le tableau 10 regroupe les résultats du test de Cochran :

Tableau 10 : Test d'homogénéité des variances de cochran

S^2_{max}	$\sum S^2_j$	C calculé	C tabulé
0,007	0,012	0,56	0,684

On pose

• H_0 : les variances sont de même ordre de grandeur.

• H_1 : le maximum des variances est significativement plus grand que les autres.

Interprétation statistique: La valeur C_0 calculée est inférieure à C tabulé, valeur lue sur la table de COCHRAN avec un risque de 5% ; on retient l'hypothèse nulle H_0, donc l'ensemble des variances des différents niveaux est considéré comme homogène.

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

Tableau 11 :Test de l'existence d'une pente significative par test F de Fisher

sources de variation	SCE	DDL	Variances	$F_{calculé}$	$F_{(0,05;\ 1;13)}$
Résiduelle	0,026	13	0,002	1893,14	4,67
Régression	3,852	1	3,852		
Totale	3,879	14			

On pose: H_0: $F_{calculé} > F_{tabulé}$

H_1: $F_{calculé} < F_{tabulé}$

Décision :

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

C. Test de la validité de la droite de régression par le test de Fisher

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

sources de variation	SCE	DDL	Variances	Fl	$F_{(0,05;3;10)}$
Résiduelle	0,0264	13,000	0,0020	0,0614	3,7082
Expérimentales	0,026	10,000	0,0025		
Manque d'ajustement	0,000	3,000	0,00016		

On pose : H_0 : $F_{calculé} > F_{tabulé}$

H_1: $F_{calculé} < F_{tabulé}$

Décision : $F_{calculé} < F_{tabulé}$; H_0 est rejetée donc le test n'est pas significatif l'erreur du modèle est négligeable ; le domaine de linéarité est considéré comme valide au seuil de probabilité considéré

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

4. Justesse

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

Niveau	Concentration retrouvée	Biais (%)	Recouvrement(%)	R_{bar}	S_i^2
1	0,106	6	106	125.33	1064.33
	0,163	63	163		
	0,107	7	107		
2	0,184	-8	92	112	589
	0,278	39	139		
	0,21	5	105		
3	0,501	0,2	100,2	108.53	280.09
	0,639	27,8	127,8		
	0,488	-2,4	97,6		
4	0,976	-2,4	97,6	101.47	13.017
	1,048	4,8	104,8		
	1,02	2	102		
5	1,506	0,4	100,4	99.22	3.09
	1,501	0,07	100,066667		
	1,458	-2,8	97,2		

A. Test d'homogénéité des variances :

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

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

S^2_{max}	$\sum S^2_j$	$C_{calculé}$	$C_{tabulé}$
1064.33	1949.69	0,5	0,684

On pose

• H_0 : les variances sont de même ordre de grandeur.

• H_1 : le maximum des variances est significativement plus grand que les autres.

Interprétation statistique:

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

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

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

Source de variation	SCE	DDL	Variances	$F_{calculé}$	$F_{tabulé\ (5\%,\ 4,\ 10)}$
Expérimentale (intra-groupe)	3899,39	10	389,94	**0,823**	**3,48**
Factorielle (inter-groupe)	1283,6	4	320,9		
Totale	5182,99	14	370,21		

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

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

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

N	**Rmoy**	ST	t (5%, 14)	IC	
				min	Max
15	109,31	19,2409	2,144	98,66	119,97

Conclusion: Le taux de recouvrement varie entre 98,66 et 119,97 % ; la valeur 100 couvre ce domaine donc la méthode est juste.

5. Étude de la Fidélité

Tableau 17 : Données utilisées pour évaluer la fidélité

Séries	Essai	Quantité introduite (mg/l)	Absorbance	Quantité retrouvée	R%	R_{moy}	S_i^2
1	1/1	0,50	0,495	0,494	98,80	100,34	1,78
	2/1	0,50	0,509	0,509	101,80		
	3/1	0,50	0,494	0,495	99,00		
	4/1	0,50	0,501	0,501	100,20		
	5/1	0,50	0,500	0,5	100,00		
	6/1	0,50	0,501	0,501	100,20		
	7/1	0,50	0,512	0,512	102,40		
2	½	0,50	0,501	0,501	100,20	102,00	2,89
	2/2	0,50	0,506	0,507	101,40		
	3/2	0,50	0,501	0,501	100,20		
	4/2	0,50	0,507	0,508	101,60		
	5/2	0,50	0,511	0,513	102,60		
	6/2	0,50	0,524	0,525	105,00		
	7/2	0,50	0,515	0,515	103,00		
3	1/3	0,50	0,515	0,515	103,00	102,14	1,69
	2/3	0,50	0,517	0,517	103,40		
	3/3	0,50	0,504	0,504	100,80		
	4/3	0,50	0,501	0,501	100,20		
	5/3	0,50	0,509	0,509	101,80		
	6/3	0,50	0,518	0,518	103,60		
	7/3	0,50	0,511	0,511	102,20		

A. Homogénéité des variances par le test de Cochran

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

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

S^2_{max}	$\sum S^2_j$	$C_{caculé}$	$C_{tabulé}$
2.893	6.365	0,455	0,561

On pose

H_0 : les variances sont de même ordre de grandeur.

H_1 : le maximum des variances est significativement plus grand que les autres.

Interprétation statistique:

La valeur C0 calculée est inférieure à C tabulé, valeur lue sur la table de COCHRAN avec un risque de 5% ; on retient l'hypothèse nulle H0, donc l'ensemble des variances des différents niveaux est considéré comme homogène.

B. Recherches des moyennes et des valeurs suspectes :

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

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

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

	Test des moyennes		$G_{1calculé}$	$G_{table(5\%, 3)}$
TEST	**MAX[$y_{i\ moy}$]**	**102,14**	**0,65**	**1,155**
	MIN[$y_{i\ moy}$]	**100,34**	**1,15**	
DE GRUBBS	**Test des valeurs suspectes Série incriminée : 2**		$G_{2\ calculé}$	$G_{table(5\%, 7)}$
	MAX[y_j]	**105,00**	**1,037**	**2,020**
	MIN[y_j]	**100,20**	**0,622**	

On pose :

H_0 : $G_{calculé} > G_{tabulé}$

H_1 : $G_{calculé} < G_{tabulé}$

Décision :

Les valeurs G_1 trouvées sont inférieures à la valeur lue sur la table de GRUBBS, donc H_0 est rejeté c.à.d. les moyennes testées sont considérées comme correctes au seuil de probabilité de 5%.

Les valeurs G_2 trouvées sont inférieures à la valeur lue sur la table de GRUBBS avec un risque de 5% ; alors les résultats de la séries incriminées 2 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.

C. 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 CVr et de ceux de la fidélité intermédiaire CV_{FI}.

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

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

R_{moy} (%)	101,50
S_r^2	2,1
S^2_{FI}	2,82
coefficient de variation de répétabilité (CVr%)	1,4
coefficient de variation de fidélité intermédiaire CVFI %	1,65

Nous observons bien que le coefficient de variation de la répétabilité est égal à 1,4%, il est inférieur à 2%, donc la méthode est répétable.

Aussi le coefficient de variation de fidélité intermédiaire est égal à 1.65%, il est inférieur à 2% ce qui est acceptable.

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

Conclusion

L'accréditation des laboratoires est devenue une obligation pour assurer la fiabilité des résultats et dans ce cadre le laboratoire de contrôle de la qualité de l'office national de l'électricité et de l'eau potable vise à valider la technique de dosage de l'ammonium dans l'eau traitée par la spectrophotométrie d'UV visible. Cette méthode se base sur la formation d'un bleu d'indophénol susceptible d'un dosage colorimétrique en milieu alcalin

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

La spécificité est vérifiée par :

- Test de comparaison des pentes (la méthode des ajouts dosés)

La linéarité est vérifiée par les tests suivants :

- Test de vérification de l'existence d'une pente significative par test de Fisher
- Test de vérification de la validité de la droite de régression par test de Fisher

La justesse est vérifiée par :

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

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

L'ensemble des résultats obtenus, nous permet de confirmer la validation de la méthode de dosage de l'ammonium dans l'eau traitée par la spectrophotométrie d'UV-visible .

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

ANNEXES

Annexe 1

Table de Cochran

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

p = Nombre de laboratoires à un niveau donné

n = Nombre de résultats d'essai par cellule

Annexe 2

Table de FISHER - SNEDECOR

LOI DE FISHER - SNEDECOR

V_1 / V_2	1	2	3	4	5	6	7	8	10	12	20	40	60	100	∞
1	161	200	216	225	230	234	237	239	242	244	248	251	252	253	254
2	18,5	19,0	19,2	19,2	19,3	19,3	19,4	19,4	19,4	19,4	19,4	19,5	19,5	19,5	19,5
3	10,1	9,55	9,28		9,01	8,94	8,89	8,85	8,79	8,74	8,66	8,59	8,57	8,55	8,53
4	7,71	6,94	6,59	9,12	6,26	6,16	6,09	6,04	5,96	5,91	5,80	5,72	5,69	5,66	5,63
5	6,61	5,79	5,41	6,39	5,05	4,95	4,88	4,82	4,74	4,68	4,56	4,46	4,43	4,41	4,37
6	5,99	5,14	4,76	5,19	4,39	4,28	4,21	4,15	4,06	4,00	3,87	3,77	3,74	3,71	3,67
7	5,59	4,74	4,35	4,53	3,97	3,87	3,79	3,73	3,64	3,57	3,44	3,34	3,30	3,27	3,23
8	5,32	4,46	4,07	4,12	3,69	3,58	3,50	3,44	3,35	3,28	3,15	3,04	3,01	2,97	2,93
9	5,12	4,26	3,86	3,84	3,48	3,37	3,29	3,23	3,14	3,07	2,94	2,83	2,79	2,76	2,71
10	4,96	4,10	3,71	3,63 3,48	3,33	3,22	3,14	3,07	2,98	2,91	2,77	2,66	2,62	2,59	2,54
11	4,84	3,98	3,59		3,20	3,09	3,01	2,95	2,85	2,79	2,65	2,53	2,49	2,46	2,40
12	4,75	3,89	3,49	3,36	3,11	3,00	2,91	2,85	2,75	2,69	2,54	2,43	2,38	2,35	2,30
13	4,67	3,81	3,41	3,26	3,03	2,92	2,83	2,77	2,67	2,60	2,46	2,34	2,30	2,26	2,21
14	4,60	3,74	3,34	3,18	2,96	2,85	2,76	2,70	2,60	2,53	2,39	2,27	2,22	2,19	2,13
15	4,54	3,68	3,29	3,11	2,90	2,79	2,71	2,64	2,54	2,48	2,33	2,20	2,16	2,12	2,07
16	4,49	3,63	3,24	3,06	2,85	2,74	2,66	2,59	2,49	2,42	2,28	2,15	2,11	2,07	2,01
17	4,45	3,59	3,20	3,01	2,81	2,70	2,61	2,55	2,45	2,38	2,23	2,10	2,06	2,02	1,96
18	4,41	3,55	3,16	2,96	2,77	2,66	2,58	2,51	2,41	2,34	2,19	2,06	2,02	1,98	1,92
19	4,38	3,52	3,13	2,93	2,74	2,63	2,54	2,48	2,38	2,31	2,16	2,03	1,98	1,94	1,88
20	4,35	3,49	3,10	2,90 2,87	2,71	2,60	2,51	2,45	2,35	2,28	2,12	1,99	1,95	1,91	1,84
21	4,32	3,47	3,07		2,68	2,57	2,49	2,42	2,32	2,25	2,10	1,96	1,92	1,88	1,81
22	4,30	3,44	3,05	2,84	2,66	2,55	2,46	2,40	2,30	2,23	2,07	1,94	1,89	1,85	1,78
23	4,28	3,42	3,03	2,82	2,64	2,53	2,44	2,37	2,27	2,20	2,05	1,91	1,86	1,82	1,76
24	4,26	3,40	3,01	2,80	2,62	2,51	2,42	2,36	2,25	2,18	2,03	1,89	1,84	1,80	1,73
25	4,24	3,39	2,99	2,78	2,60	2,49	2,40	2,34	2,24	2,16	2,01	1,87	1,82	1,78	1,71
26	4,23	3,37	2,98	2,76	2,59	2,47	2,39	2,32	2,22	2,15	1,99	1,85	1,80	1,76	1,69
27	4,21	3,35	2,96	2,74	2,57	2,46	2,37	2,31	2,20	2,13	1,97	1,84	1,79	1,74	1,67
28	4,20	3,34	2,95	2,73	2,56	2,45	2,36	2,29	2,19	2,12	1,96	1,82	1,77	1,73	1,65
29	4,18	3,33	2,93	2,71	2,55	2,43	2,35	2,28	2,18	2,10	1,94	1,81	1,75	1,71	1,64
30	4,17	3,32	2,92	2,70 2,69	2,53	2,42	2,33	2,27	2,16	2,09	1,93	1,79	1,74	1,70	1,62
40	4,08	3,23	2,84		2,45	2,34	2,25	2,18	2,08	2,00	1,84	1,69	1,64	1,59	1,51
60	4,00	3,15	2,76	2,61	2,37	2,25	2,17	2,10	1,99	1,92	1,75	1,59	1,53	1,48	1,39
120	3,92	3,07	2,68	2,53	2,29	2,17	2,08	2,01	1,91	1,83	1,65	1,49	1,42	1,36	1,25
∞	3,84	3,00	2,60	2,44 2,37	2,21	2,10	2,01	1,94	1,83	1,75	1,57	1,39	1,32	1,24	1,00

Annexe 3

Table de Student

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

Annexe 4

Table de Grubbs

P	Grubbs simple		Grubbs double	
	1%	5%	1%	5%
3	1,155	1,155	—	—
4	1,496	1,481	0,000 0	0,000 2
5	1,764	1,715	0,001 8	0,009 0
6	1,973	1,887	0,011 6	0,034 9
7	2,139	2,020	0,030 8	0,070 8
8	2,274	2,126	0,056 3	0,110 1
9	2,387	2,215	0,085 1	0,140 2
10	2,482	2,290	0,115 0	0,186 4
11	2,564	2,355	0,144 8	0,221 3
12	2,636	2,412	0,173 8	0,253 7
13	2,699	2,462	0,201 6	0,283 6
14	2,755	2,507	0,228 0	0,311 2
15	2,806	2,549	0,253 0	0,336 7
16	2,852	2,585	0,276 7	0,360 3
17	2,894	2,620	0,299 0	0,382 2
18	2,932	2,651	0,320 0	0,402 5
19	2,968	2,681	0,339 8	0,421 4
20	3,001	2,709	0,358 5	0,439 1
21	3,031	2,733	0,376 1	0,455 6
22	3,060	2,758	0,392 7	0,471 1
23	3,087	2,781	0,408 5	0,485 7
24	3,112	2,802	0,423 4	0,499 4
25	3,135	2,822	0,437 6	0,512 3
26	3,157	2,841	0,451 0	0,524 5
27	3,178	2,859	0,463 8	0,536 0
28	3,199	2,876	0,475 9	0,547 0
29	3,218	2,893	0,487 5	0,557 4
30	3,236	2,908	0,498 5	0,567 2
31	3,253	2,924	0,509 1	0,576 6
32	3,270	2,938	0,519 2	0,585 6
33	3,286	2,952	0,528 8	0,594 1
34	3,301	2,965	0,538 1	0,602 3
35	3,316	2,979	0,546 9	0,610 1
36	3,330	2,991	0,555 4	0,617 5
37	3,343	3,003	0,563 6	0,624 7
38	3,356	3,014	0,571 4	0,631 6
39	3,369	3,025	0,578 9	0,638 2
40	3,381	3,036	0,586 2	0,644 5

Références Bibliographies :

- [2]Analyse de l'Ammoniaque (édition 5 juin 2009)
- [4]L'élimination de l'ammonium dans l'eau potable (édition 01/01/2006)
- [5]Jean Rodier,Bernard LEGUBE,Nicole MERLET et Coll, 9ème édition
- [6]Berthelot, M.P.E., Report Chim. Appl. 284 (1859) Mac Key, E.M., Rackeyll, J. Clin. Invest, J. Clin.Invest. 4, 295 (1927)
- [7]PROTOCOLE POUR LA VALIDATION D'UNE MÉTHODE D'ANALYSE EN CHIMIE (ISO/CEI 17025) version 6 mars 2014
- [8]NM:03.7.012. Norme Marocaine, qualité des eaux d'alimentation humaine, détermination de l'ammonium, élaborée par le comité technique de normalisation SNIMA, 1990.
- [9]Norme NF-T-90015, 2e partie, intitulée « Méthode spectrophotométrique au bleu d'indophénol » (méthode de Berthelot)

Webographie

[1]http://www.onep.ma/

[3]http://www.lenntech.fr/francais/ammonium-environnement.htm