



Licence Sciences et Techniques (LST)

Techniques d'Analyse et Contrôle Qualité

TACQ

PROJET DE FIN D'ETUDES

**Dosage des sulfates dans l'eau par la méthode
photométrique
(Validation –carte de contrôle)**

Présenté par :

◆ El MALIKI khaoula

Encadré par :

◆ Mme BENAMMI Fatima (INH)

◆ Pr KHALIL Fouad (FST)

Soutenu Le 16 Juin 2015 devant le jury composé de:

- Pr KHALIL Fouad
- Pr AMEZIANE HASSANI Chakib
- Pr HAZM Jamal

Stage effectué à l'Institut National d'Hygiène

Année Universitaire 2014 / 2015

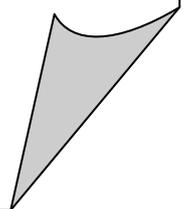
Dédicaces

A mes parents pour leur amour inestimable, leur confiance, leur soutien, leurs sacrifices et toutes les valeurs qu'ils ont su m'inculquer.

A mes sœurs et frères pour leurs tendresses, leurs complicités et leur encouragement malgré la distance qui nous sépare.

A mon oncle A. Karim EL MAIKI pour toute l'affection qui m'a donné et ses précieux encouragements.

A tous les autres membres ma famille ainsi qu'à mes amis.





Remerciement

Je tiens à remercier mon directeur de stage **Dr. Mohamed RHAJAOUI**, le directeur de l'institut nationale d'hygiène a Rabat, de m'avoir accueillie dans son équipe.

Mes remerciements s'adressent également **Mr Hicham EL HAMRI** chef de département du laboratoire toxicologie – hydrologie, pour avoir accepté de diriger ce travail.

Je tiens a remercier mon encadrante **Mme BENAMMI Fatima**, Ingénieure en chef dans le laboratoire des analyses physico-chimiques, pour le privilège qu'elle ma fait en acceptant de diriger ce travail, sa gentillesse, sa modestie, sa riche expérience et l'accueil cordial qu'elle ma toujours réservé mon inspiration est une grande admiration a son regard.

Mes remerciement également a mon encadrant **Mr KHALIL Fouad** enseignant chercheur a la faculté des sciences et techniques de Fès, pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant de diriger ce travail.

Qu'ils puissent trouver dans ce travail le témoignage de mes sincères gratitude et de mon profond respect.

Je tiens à remercier sincèrement les membres de jury **Mr AMEZIANE HASSANI Chakib** et **Mr HAZM Jamal** Eddine qui me font le grand honneur d'évaluer ce travail.



Résumé

Mon travail de stage s'est déroulé au laboratoire d'hydrologie à l'institut national d'hygiène.

L'INH est maintenant engagé dans une démarche dynamique d'implantation d'un système de management de la qualité impliquant tout le personnel et les structures. La mise en œuvre est assurée par un groupe de coordonnateurs qualité formés par l'Agence Française de Normalisation (AFNOR) pour :

- Implanter un Système de Management de la Qualité (SMQ) à l'INH.
- Certifier l'INH selon la norme ISO 9001.
- Accréditer certaines activités de laboratoire selon les normes ISO 17025 ou ISO 15189.

Dans le cadre de la démarche qualité que vise l'INH, j'ai entamé un travail qui aboutit à contribuer cette politique, et ce en validant une nouvelle méthode d'analyse intitulée ; dosage des sulfates dans l'eau par photométrie (validation de la méthode – carte de contrôle).

La validation d'une méthode photométrique de chimie analytique passe par l'estimation de l'erreur de justesse, ou biais systématique, et de l'erreur aléatoire, qu'il faut combiner pour vérifier si la méthode remplit les objectifs qui lui ont été assignés. La construction d'un modèle statistique permet d'évaluer quantitativement ces notions, qui peuvent être visualisées graphiquement, par la construction des cartes de contrôle.

Mot clés : *carte de contrôle, validation, sulfate, INH.*



Sommaire

Introduction	6
I. Présentation de l'INH	
1. Historique	7
2. Organigramme	8
3. Département de toxicologie hydrologie	9
II. Partie bibliographique	
I. Approche théorique sur l'eau et sa composition chimique	12
II. Prélèvement d'un échantillon d'eau	13
III. L'analyse physico-chimique	14
I. Généralité sur les sulfates.....	15
1. Définition	15
2. Origine des sulfates	15
3. Rôle des sulfates	16
4. Impact des sulfate sur la santé	16
II. Loi de BEER- LAMBERT	17
III. La validation d'une méthode d'analyse	
1. Définition de la validation	18
2. Critères de la validation	18
a) La justesse	18
b) Fidélité	19
c) Linéarité	19
d) Limite de linéarité	19
e) Spécificité.....	20
f) Limite de détection	20
g) Limite de quantification	20
IV. Carte de contrôle	21
1. Objectif.....	21
2. Différents type de carte de contrôle	22



III. Partie expérimentale

1. Dosage des sulfates	24
2. Mode opératoire	25
3. Résultats	
⇒ Courbe d'étalonnage.....	25
⇒ Justesse.....	27
⇒ Fidélité.....	27
• Répétabilité	
• Reproductibilité	
⇒ Tableau des mesures.....	29
⇒ Carte de contrôle.....	30
• Moyenne	
• Etendue	
Conclusion	31
Annexe.....	32
Bibliographie	33



Introduction :

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.

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

Le présent travail a pour objectif d'évaluer la qualité physico-chimique par la validation de la méthode de dosage de sulfates dans l'eau potable en ce basant sur certains critères de validation et a pour objet de réaliser une carte de contrôle

Le contenu du rapport couvre: La présentation de l'INH, La bibliographie ainsi que les résultats et discussions.



I. Présentation de L' INH

1) HISTORIQUE

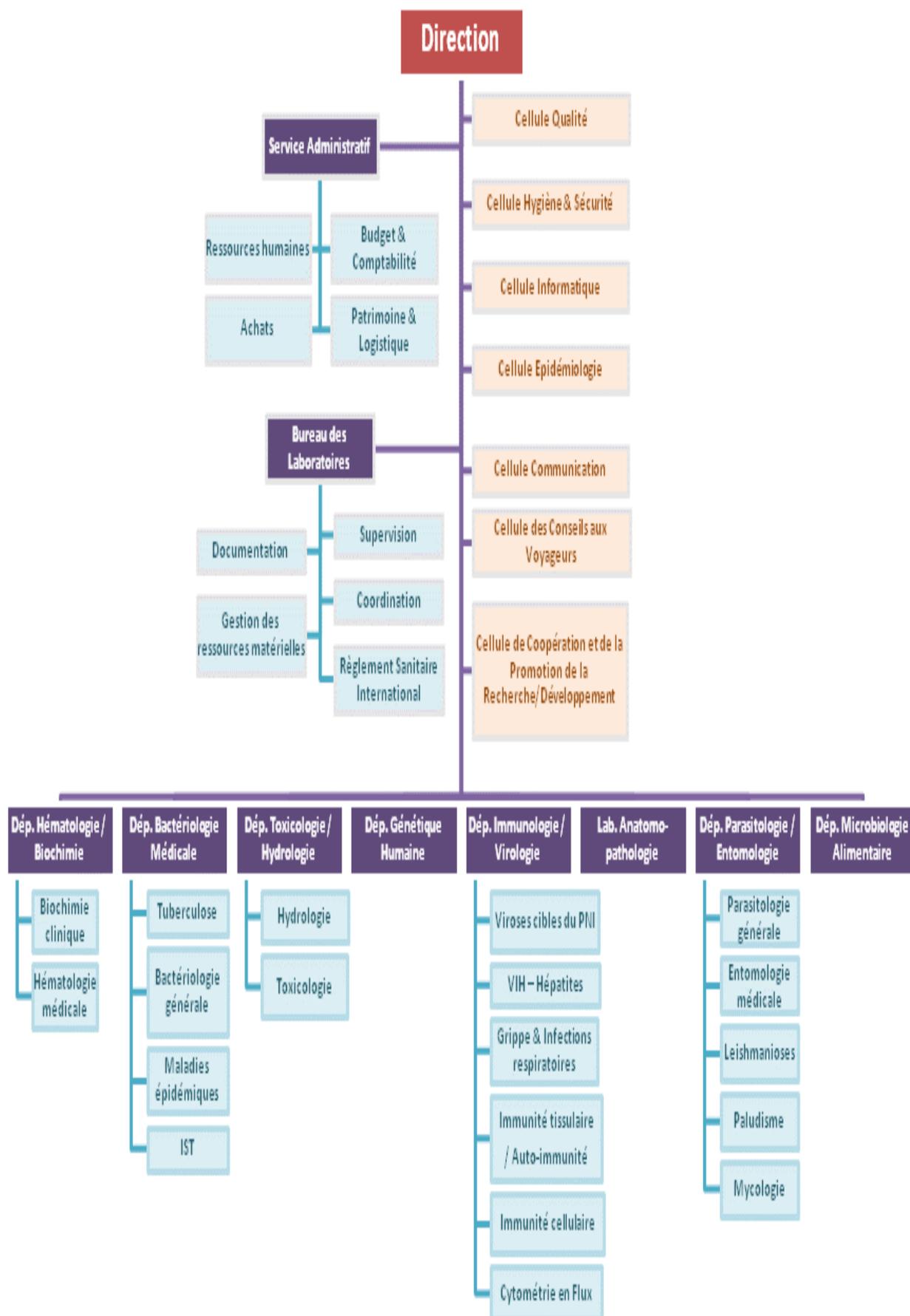
L'Institut national d'hygiène du Maroc (INH) a été inauguré le 30 décembre 1930 à Rabat par le professeur Léon Bernard, président du Conseil supérieur d'hygiène de France, sous la présidence de Lucien Saint, résident général de la République au Maroc dans le but de prendre en charge les problèmes d'hygiène et d'épidémiologie des maladies transmissibles du Maroc et de diffuser les notions élémentaires de l'hygiène et de la prophylaxie pour protéger la santé de la population.

2) Organigramme

Depuis sa création en 1932, le département de Toxicologie et d'Hydrologie de l'Institut National d'Hygiène est un support, unique en son genre, en matière d'investigations toxicologiques (clinique, alimentaire, environnementale et médico-légal) et hydrologiques et ce pour une clientèle composée d'organismes publics (parquets et tribunaux pour la toxicologie médico-légale, bureaux municipaux et communautaires d'hygiène, délégations du Ministère de la Santé, Hôpitaux et CHU) et des particuliers (sociétés et personnes physiques).

Le département est composé de quatre laboratoires :

- *Le laboratoire d'Hydrologie*
- *Le laboratoire de Toxicologie Alimentaire*
- *Le laboratoire d'Environnement et Hygiène Industrielle*
- *Le Laboratoire de Toxicologie médicale et médico-légal.*





3) Département de toxicologie hydrologie

L'activité principale du département de Toxicologie et d'Hydrologie est d'assurer des prestations dans les différents domaines de la toxicologie clinique, alimentaire et environnementale ainsi que des expertises dans la toxicologie médico-légale et des eaux. Les principaux clients sont les organismes publics (parquets et tribunaux pour la toxicologie médico-légale, Bureaux Municipaux et Communautaires d'Hygiène, Délégations du Ministère de la Santé, Hôpitaux et CHU) et les particuliers tels que les sociétés et les personnes physiques.

a) Programme de contrôle des eaux potables :

Le laboratoire de Toxicologie et d'Hydrologie a pour rôle de réaliser toutes les analyses physicochimiques et toxicologiques des eaux potables à l'échelle nationale. En effet, c'est le seul laboratoire du Ministère qui est en charge de réaliser toutes les analyses physicochimiques et toxicologiques des eaux potables.

La loi 10/95 prévoit que les producteurs et distributeurs des eaux potables assurent leur propre surveillance de la qualité des eaux et le Ministère de la Santé réalise des contrôles de la potabilité des eaux consommées par la population.

Les objectifs de ce programme consistent à contrôler les eaux potables des différentes provinces du royaume, d'augmenter la gamme des paramètres physico-chimiques et toxicologiques, d'élaborer un rapport national qui se base sur la conformité des eaux potables par rapports aux normes établies et d'apporter une assistance technique en matière de contrôle de la qualité des eaux potables aux laboratoires provinciaux qui le demandent.

Un total de 3637 paramètres dont 1726 analyses physicochimiques et toxicologiques des eaux a été prescrit par la DELM et les délégations du Ministère de la Santé.



b) Programme des unités industrielles des eaux embouteillées :

L'arrêté du 5 mars 1953 pour l'application du Dahir du 20 mars 1951 portant sur la réglementation de l'exploitation et des ventes des eaux minérales, des eaux de source et des eaux de table prévoit que l'inspection des établissements procédant à la mise en bouteilles de ces eaux soit confiée à l'Institut National d'Hygiène. L'INH en collaboration avec la DELM a commencé en 2007 un programme d'inspection de ces installations et de contrôle de la qualité des eaux à travers toute la chaîne d'embouteillage.

L'objectif de ce programme est d'inspecter et de contrôler toutes les unités industrielles d'embouteillage des eaux minérales, des eaux de source et des eaux de table ; d'élargir la gamme de paramètres physico-chimiques et toxicologiques conformément aux recommandations de l'OMS et d'apporter l'assistance technique en matière de contrôle de la qualité des eaux embouteillées pour les unités industrielles d'embouteillage des eaux minérales, des eaux de source et des eaux de table.

Un total de 34 échantillons d'eau (860 paramètres recherchés) a subi une analyse physicochimique et toxicologiques pour 12 unités d'embouteillage des eaux minérales, eaux de source et eaux de table inspectées.

Les résultats de ces analyses ont montré que les eaux embouteillées sont chimiquement satisfaisantes aux normes marocaines des eaux potables.

c) Contrôle de qualité externe du laboratoire de toxicologie :

Le laboratoire participe annuellement à 2 programmes internationaux de contrôle de qualité pour les tests de plombémie et la recherche des pesticides dans le biotope du milieu marin. Ces contrôles sont organisés respectivement par l' AFSAPS /France et AIEA /Monaco.

Durant l'année 2009, 4 sessions de contrôles du test de plombémie et un contrôle relatif à la recherche des pesticides organochlorés ont été adressées audit laboratoire.



Partie bibliographique



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

1) Définition d' une eau potable

« Selon la **NM** Toute eau livrée a la consommation humaine doit être potable .elle remplit cette condition lorsqu'elle n'est pas susceptible de porter atteinte a la sante de ceux qui la consomment ».

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.

2) 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.

3) 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.



4) Prélèvement des échantillons d'eau :

Un prélèvement correct est indispensable à l'obtention de résultat analytique significatif, un prélèvement mal effectué ou fait dans des conditions douteuses, doit être refusé par l'analyste, l'analyse ne pouvant donner lieu à des conclusions valables. Le caractère « vivant » du milieu analysé, le nombre élevé de déterminations nécessaire et la grande possibilité d'évolution de certaines caractéristiques font du prélèvement d'eau une opération particulièrement délicate.

Le prélèvement d'eau doit être considéré une phase préliminaire de l'analyse. De plus, une partie de l'analyse proprement dite doit parfois être effectuée sur le terrain (température, pH, CO₂, O₂ dissous, H₂S, chlore libre.....) par un technicien qualifié.

Il est essentiel que la composition physique et chimique de l'eau ne subisse aucune modification pendant le transfert des échantillons au laboratoire. On recueillera l'eau à analyser dans un flacon en verre borosilicaté, bouché émeri ou en tout autre matériaux ne réagissant pas avec l'eau. Pour la détermination de certains éléments de l'eau, il conviendra de faire un prélèvement sur acide chlorhydrique ou nitrique.

5) Une analyse physico-chimique comprend cinq parties :

- **les paramètres physiques :**
 - Mesure de la couleur
 - Mesure de la turbidité
 - Évaluation de l'odeur
 - Évaluation du goût
- **Les paramètres chimiques naturels des eaux :**
 - L'alcalinité
 - Détermination de l'agressivité d'une eau
 - Dosage des ions chlorures
 - Dosage des ions sulfate
 - Dosage du sodium et du potassium
 - Dosage du calcium et du magnésium
 - Dureté de l'eau
- **Les paramètres indésirables :**
 - Oxydabilité permanganique
 - Dosage de l'azote ammoniacal



- Dosage de l'azote nitreux
- Dosage de l'acide nitrique
- Dosage des dérivés de phosphore
- Dosage de fer
- **Les paramètres toxiques :**(Ils forment trois groupes)
 - les métaux considérés comme toxique pour l'homme : As, Be, Cd, Cr, Hg ,Ni ,Pb ,Sb, Sc. et V.
 - Les composés organiques comme les pesticides (cette appellation regroupe les insecticides, les fongicides, les herbicides, les acaricides)Et les hydrocarbures polycycliques aromatique .ces produits sont connus pour être tératogènes, mutagènes et carcinogènes .
 - Les cyanures .
- **Les résidus fixes**
 - On estime les substances fixes dissoutes et en suspension dans l'eau par la détermination des résidus d'évaporation.
 - Si le résidu est déterminé sur l'eau non filtrée, il permet d'évaluer la teneur en matières dissoutes et en suspension d'une eau, c'est le résidu total ,si l'eau est filtrée au préalable ,le résidu correspond alors aux matières dissoutes.
 - Le résultat de ces déterminations est influencé par la température et la dureté de dessiccation.



II. Généralité sur les sulfates

1) Définition

Les sulfates (SO_4^{2-}) peuvent être trouvés dans presque toutes les eaux naturelles. L'origine de la plupart des composés sulfates est l'oxydation des minerais de sulfites, la présence de schistes, ou de déchets industriels.

L'ion sulfate est un des éléments majeurs des composés dissous dans l'eau de pluie. Des Concentrations importantes en sulfates dans l'eau que nous buvons peuvent avoir un effet laxatif important combiné avec le calcium et le magnésium, les deux éléments majeurs de la dureté de l'eau. Le sulfate peut être attaqué par une bactérie qui le réduit en sulfure d'hydrogène (H_2S). Le niveau maximum de sulfate suggéré par l'OMS dans les lignes directrices de la qualité demandée pour l'eau destinée à la consommation, d'après les accords de Genève en 1993 est de 500mg/l. Les normes de l'UE qui sont plus récentes, 1998, complètes et strictes que les normes de l'OMS suggèrent un maximum de 250 mg/l en sulfates dans l'eau destinée à la consommation humaine. Alors que la N.M.03.7.001 relative à la qualité des eaux d'alimentation humaine a fixé la valeur maximale admissible à 400 mg/l.

2) Origine des sulfates

Certains sols et certaines pierres contiennent des minéraux de sulfates. Comme l'eau souterraine se déplace à travers ceux-ci, certains sulfates sont dissous dans l'eau. Le sulfate de magnésium est très agressif (double action)

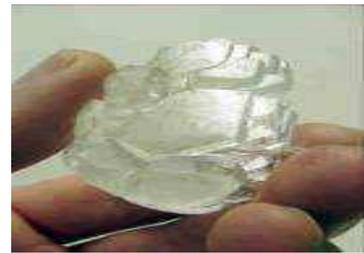
- $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{MgSO}_4 \ddagger \text{CaSO}_4 + \text{Mg}(\text{OH})_2$ (faible solubilité, alcalinité faible, pH faible)
- $\text{C}_3\text{A} + 3\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 26\text{H}_2\text{O} \ddagger \text{C}_3\text{A} \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$ (expansive)
- L'attaque par le sulfate de calcium ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ou CaSO_4 dans les sols) est plus lente en raison de sa faible solubilité. Elle conduit à la formation d'ettringite expansive.
- L'attaque par le sulfate de sodium (très soluble) (Na_2SO_4) entraîne la formation d'ettringite secondaire expansive.



$MG SO_4$



NA_2SO_4



$CASO_4$

Figure 1 : les différentes origines de sulfate

3) Rôle des sulfates :

Les sulfates représentent la source majeure de soufre, un composant essentiel de nombreuses protéines de la peau des ongles, des cheveux, et des hormones comme l'insuline. Sans lui ces molécules n'ont pas la bonne forme et ne peuvent pas fonctionner. Il entre également dans la composition de certaines vitamines, du cartilage, des tendons et des os. Par ailleurs, les sulfates accélèrent le transit intestinal.

a) Besoins en sulfates :

L'apport journalier en acides aminés soufrés est estimé à 13-14 mg par kg de poids. Un régime qui apporte assez de protéines répond aux besoins de l'organisme.

b) Impact des sulfates sur la santé

Les personnes qui ne sont pas habituées à boire de l'eau avec un niveau important de sulfates peuvent souffrir de déshydratation et de diarrhées en buvant celle-ci. Les enfants sont souvent plus sensibles aux sulfates que les adultes. Par mesure de sécurité, l'eau avec un niveau de sulfates excédant 400mg/l ne devrait pas être utilisée pour la préparation de nourriture pour bébés.

Des enfants plus âgés et des adultes s'habituent aux eaux dont la concentration en sulfates est élevée après quelques jours.



4- Autres problèmes causés par les sulfates

Les sulfates donnent un goût amer, un goût médical à l'eau si ils dépassent la Concentration de 250 mg/l. Cela rend désagréable la consommation de l'eau. Des concentrations importantes en sulfates peuvent être corrosives pour les tuyauteries en particulier les tuyauteries en cuivre. Dans les endroits où l'on retrouve des concentrations importantes en sulfates, il est commun d'utiliser des matériaux résistants à la corrosion, comme des tuyaux en plastique.

III. loi de Beer Lambert :

1) L'absorbance

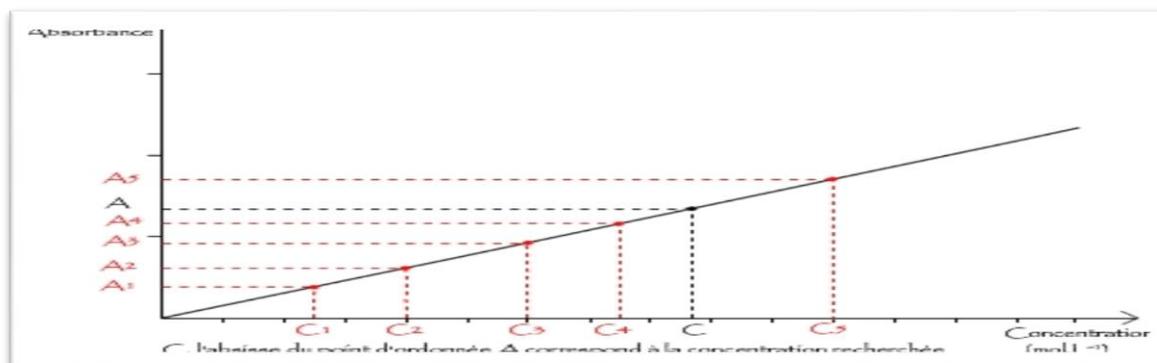
Pour quantifier la capacité d'une solution à absorber la lumière une nouvelle grandeur a été définie: l'absorbance. L'absorbance se note A et ne possède pas d'unité, elle est d'autant plus élevée que la lumière est absorbée par une solution et elle dépend de la longueur d'onde de la lumière, de la concentration de la solution et de la largeur du récipient. L'absorbance d'une solution peut se mesurer à l'aide d'un appareil appelé spectromètre.

2) L'expression de la loi de Beer-Lambert

La loi de Beer-Lambert indique simplement que pour une longueur d'onde donnée et pour un récipient de dimensions fixées, l'absorbance est proportionnelle à la concentration en colorant de la solution ce qui peut se traduire par la formule suivante: **$A = k \times c$**

- A est l'absorbance sans unité
- k est une constante qui dépend de la longueur d'onde choisie, de la nature du colorant et de l'épaisseur du récipient et qui s'exprime en $L.mol^{-1}$
- c est la concentration molaire en $mol.L^{-1}$

⇒ Type de graphique obtenu





IV. La validation d'une méthode d'analyse

1) Définition de la validation

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.

La validation d'une méthode de chimie analytique passe par l'estimation de l'erreur de justesse, ou biais systématique, et de l'erreur aléatoire, qu'il faut combiner pour vérifier si la méthode remplit les objectifs qui lui ont été assignés. La construction d'un modèle statistique permet d'évaluer quantitativement ces notions, qui peuvent être visualisées graphiquement, suivant la méthode du profil d'exactitude, et de se donner les moyens de contrôler le maintien dans le temps des performances de la chaîne de mesure, par la construction des cartes de contrôle.

« Chaque méthode doit être validée avant d'être utilisée »

2) Critères de validation :

a) Justesse

La justesse est l'étroitesse de l'accord entre la moyenne d'un nombre infini de valeurs mesurées répétées et une valeur de référence (ou valeur vraie).

Dans les Laboratoires d'analyses chimique, les matériaux de référence certifiés sont peu utilisés en pratique courante ; il est donc difficile de parler stricto sensu de « valeur vraie » et par là-même de justesse.

Une approche de la justesse peut être envisagée en comparant la moyenne de plusieurs dosages d'un même échantillon à une valeur cible, assimilée à la « valeur vraie ». L'écart observé correspond au biais. Le biais peut être évalué à partir des résultats obtenus avec des échantillons de contrôle titrés ou des valeurs observées dans des programmes de contrôle interne couplés à une comparaison inter-laboratoire (externalisation des CIQ).

La valeur assignée peut être biaisée, et devrait, idéalement, être déterminée grâce à une méthode de référence dont les résultats sont traçables au SI ou aux étalons internationaux.

La commuabilité des échantillons, c'est-à-dire leur capacité à se comporter comme des échantillons réels quelle que soit la méthode utilisée, doit être prise en compte.

b) 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.



❖ *La répétabilité :*

L'essai de répétabilité consiste à analyser un même échantillon dans les conditions suivantes : même opérateur, même lot de réactifs, même instrument, même étalonnage dans un délai le plus court possible. L'objectif est de caractériser la meilleure performance possible, dans des conditions optimales et de vérifier le bon fonctionnement du système (instrument/réactif) pour l'analyte concerné. L'évaluation de la répétabilité est indispensable lors de l'installation d'un nouvel analyseur afin de connaître les performances initiales.

❖ *Fidélité intermédiaire (reproductibilité intra-laboratoire)*

Il est souhaitable que les niveaux testés pour évaluer la fidélité intermédiaire soient identiques à ceux testés en répétabilité (établissement de la robustesse).

L'essai de fidélité intermédiaire (reproductibilité intra-laboratoire) consiste à analyser un même échantillon dans des conditions différentes en faisant varier au moins un des facteurs : l'opérateur, le temps, les lots de réactifs, les étalonnages,... Il permet de paramétrer les critères d'acceptation des antécédents en combinaison avec les variations biologiques notamment dans le cas de systèmes d'aides à la décision. Lorsque les résultats obtenus sont supérieurs aux limites de conformité préétablies, le laboratoire vérifiera si les différences observées, compte tenu du nombre de valeurs et du niveau de concentration des échantillons, sont significatives et les confrontera aux exigences cliniques

c) Linéarité

Capacité d'une méthode d'analyse, à l'intérieur d'un certain intervalle, à fournir une valeur d'information ou des résultats proportionnels à la quantité en analyte à doser dans l'échantillon pour le laboratoire (AFNOR XP T90-210 Décembre 1999).

d) Limites de linéarité

Les limites de linéarité sont les limites expérimentales de grandeurs entre lesquelles un modèle d'étalonnage linéaire peut être appliqué avec un niveau de confiance connu (AFNOR XP T90-210 Décembre 1999).

L'intervalle entre les limites de linéarité est le domaine de linéarité.



e) Spécificité

Capacité d'une méthode d'analyse de convenir exclusivement à la détermination de la grandeur de l'analyte considéré, avec la garantie que le signal mesuré provient seulement de l'analyte (AFNOR XP T90-210 Décembre 1999).

f) Limite de détection

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 (AFNOR XP T90-210 Décembre 1999).

g) Limite de quantification

Plus petite grandeur d'un analyte à examiner dans un échantillon pouvant être déterminée quantitativement dans des conditions expérimentales décrites dans la méthode avec une variabilité définie (AFNOR XP T90-210 Décembre 1999).



V. Carte de contrôle

1. OBJECTIF

L'objectif est de se débarrasser des causes assignables et de réduire les causes aléatoires, tout procédé présente une variabilité naturelle, qui est le résultat des effets cumulés de plusieurs petites causes incontrôlables. Ces causes sont liées à la combinaison de **5** facteurs composant un procédé de fabrication (**M**achines, **M**éthodes, **M**atières, **M**ain d'œuvre, **M**ilieu). Ces causes sont appelées causes aléatoires car elles ne sont pas maîtrisables. Si elles ne sont pas trop nombreuses, la performance du procédé reste acceptable. Un procédé dont les seules sources de variation sont des causes aléatoires est un procédé stable et prévisible. On dit que le procédé est en état de contrôle statistique. Les causes aléatoires ne peuvent pas être totalement éliminées.

Il existe d'autres sources de variation d'un procédé. Cette dispersion exceptionnelle est due à 4 grands types de causes :

- Mauvais fonctionnement des machines
- Erreur d'un opérateur
- Non conformité de la matière
- Modification exceptionnelle de l'environnement

2. Différents type de cartes de contrôle

Carte de contrôle pour des grandeurs mesurables : contrôle de qualité par mesure.

Carte de contrôle pour des grandeurs non mesurables ou caractéristiques qualifiables : contrôle de la qualité par attributs.

Calcule Pour chaque échantillon la *Moyenne X* et *Étendue*

Pour l'ensemble des échantillons Calcul de la moyenne générale et Calcul de la moyenne des étendues R

Calcul des limites provisoires de contrôle ;Cartes des moyennes

$$LSC X = \bar{X} + A2R \quad (\text{limite sup de contrôle})$$

$$LIC X = \bar{X} - A2R \quad (\text{limite inf de contrôle})$$

Cartes des étendues

$$LSCR = D4R \quad \text{et} \quad LICR = D3R$$



Partie expérimentale



I. Matériel et méthode

1) Dosage des sulfates

1. Objet

Décrit une méthode de dosage des ions sulfate dans les eaux par PHOTOMETRIE

2. domaine d'application

La méthode photométrique est applicable à tous types d'eau. Applicable à des eaux essentiellement limpides et non colorées, pour des concentrations en ions sulfates de 5 à 40 mg/l. Des échantillons de plus fortes concentrations peuvent être aussi analysés après dilution.

3. description

Les sulfates sont précipités en milieu chloridrique à l'état de sulfate de baryum. Le précipité obtenu est stabilisé à l'aide d'une solution de tween 20 ou (650 ny) le polyvinylpyrrolidone. Les suspensions homogènes sont mesurées au photomètre.

Préparation des solutions mère

- solution étalon de sulfate de sodium 12 mg de SO_4^{2-} :
Sulfate de Sodium anhydre0,1775g.
Eau distillée q.s.p.....1000ml
- solution d'acide chloridrique au 1/10.
- solution de polyvinyle-pyrrolidone ou de tween 20 à 25% .
- solution de chlorure de baryum stabilisée chlorure de baryum.....10g.
- solution de « tween 20 »20 ml
ou 5 ml de solution de polyvinyle-pyrrolidone
- eau distillée q.s.p.....100 ml

Matériels :

- Spectrophotométrie utilisable à la longueur d'onde 650 nm et cuves de 10 mm ou de 20 mm
- Matériels courant de laboratoire



2) Méthode (Mode opératoire)

Introduire dans un tube a essai :

- Eau a analysé 39 ml
- Acide chlorhydrique au 1 /101 ml
- Solution de chlorure de Baryum + « Tween 20 ».....5ml
- Préparer dans les mêmes conditions un tube témoin en remplaçant l'eau à analyser par de l'eau distillée .soustraire de la densité optique lue pour le tube témoin .agiter énergiquement et laisser reposer 15 min .Agiter de nouveau et lire au photomètre a 650 nm.

Numéros de tubes	1	2	3	4	5	6	7
Solution étalon de SO_4^{2-}	0	1	3	5	7	9	10
Eau distillée	39	38	36	34	32	30	29
HCL N/10 (ml)	1	1	1	1	1	1	1
Solution de chlorure de Ba (ml)	5	5	5	5	5	5	5
Correspondance en mg /l de SO_4^{2-}	0	3	9	15	21	27	30

Mettre simultanément le chronomètre en marche .Agiter pendant exactement 1 minute à vitesse constante. Remplir immédiatement la cellule du spectrophotomètre et mesurer la turbidité 30 secondes après, à la longueur d'onde 650 nm.

3) RESULTAS

➤ La courbe d'étalonnage

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

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



D'une équation de droite : $Y = 0,005 X + 0,001$ et d'un coefficient de corrélation $R^2 = 0,999$

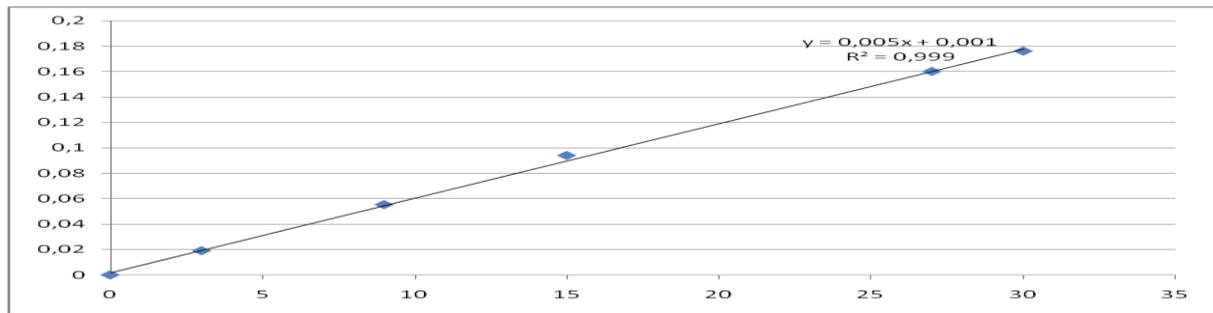


figure 2 : la courbe d'étalonnage en fonction de la densité optique et la concentration en $(SO_4)^{2-}$

➤ Validation par méthode classique

Dans notre étude statistique, on a adapté la validation classique puisque le laboratoire d'analyse physico-chimique de L'INH 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 5 et 40mg/l en sulfates.

a. Justesse :

On a effectué un dosage des sulfates dans les eaux destinés à la boisson sur différents échantillons pour soustraire la valeur vraie afin de la comparer avec l'étiquette mentionnée sur le produit (eau de bouteille commercialisées)

Tableau 1 : la moyenne obtenue lors de l'analyse des différent type d'eau a différentes concentration en $SO_4)^{2-}$

ECHANTILLONS	X1	X2	X3	X4	X BARRE
AIN IFRANE	6,2	6,15	6,14	6,18	6,1675
AIN IFRANE	6,12	6,18	6,14	6,14	6,145
AIN IFRANE	6,13	6,15	6,18	6,2	6,165
AIN IFRANE	6,19	6,2	6,2	6,22	6,2025
AIN ATLAS	11,4	12,7	12,8	12,8	12,425
AIN ATLAS	10,4	10,5	10,8	10,66	10,59
AIN ATLAS	11,4	12,7	12,8	12,8	12,425
AIN ATLAS	11,3	11,93	11,81	11,73	11,6925
EVIAN	13,08	13	13,21	13,1	13,0975
EVIAN	13,19	13	13,13	13,2	13,13
EVIAN	13,3	13,1	13,2	13,2	13,2
EVIAN	13,48	13,66	13,66	13,5	13,575



Justesse					
Échantillons	Nombre de valeurs (N)	Moyenne	Écart type	CV (%)	Conclusion
AIN IFRANE	4	6,17	0,02	0,34	0,34% <5%
AIN ATLAS	4	12,10	0,54	4,45	4,45% <5%
EVIAN	4	13,25	0,04	0,30	0,30% <5%

Conclusion: Le taux de coefficient de variation doit être inférieure à 5% la valeur 0,30 couvre ce domaine donc la méthode est juste.

b. Fidélité :

Nous avons choisis comme échantillon de référence l'eau de source minérale naturelle française **EVIAN** pour l'étude de la fidélité, nous avons effectué des analyses sur la solution de concentration de 13,5 mg/l avec un nombre de répétition de vingt-cinq et ce test est fait trois fois.

❖ La repetabilité

La répétabilité					
Echantillons	Nombre de valeurs (N)	Moyenne	Ecart type	CV %	Conclusion
EVIAN	25	13,5	0,09	0,66%	0,66% <5%

❖ La reproductibilité

Pour étudier la repetabilité d'un échantillon « Évian » on a effectué un dosage de sulfate dans les même condition précédente (même appareillage , solutions mère , analyste) ;mais dans des jours différentes

Tableau 3 : les analyses effectuées des sulfates pour l'étude de la reproductibilité pendant 5 jour

ECHANTILLON	x1	X2	X3
JOUR 1	12,89	12,88	13
JOUR 2	13,33	13,44	13,5
JOUR 3	13,19	13	13
JOUR 4	13,49	13,39	13,57
JOUR 5	13,08	13,21	13,28

<i>reproductibilité intra-laboratoire</i>					
Échantillons	Nombre de valeurs (N)	Moyenne	Écart type	CV %	Conclusion
EVIAN	5	13,34	0,09	0,67%	0,67% <5%

➤ Carte de contrôle

Pour établir la carte de contrôle (moyenne – étendue)

On a mélangé 4 bouteille de l'eau Évian dans une fiole de 5 litres pour augmenter le nombre d'erreur et on a effectué 25 dosage de sulfate ,

On met simultanément le chronomètre en marche .Agiter pendant exactement 1 minute à vitesse constante. Et on remplit immédiatement la cellule du spectrophotomètre et mesurer le taux de sulfate , à la longueur d'onde 650 nm.





Résultats :

Tableau 4 : présente la moyenne des moyennes et la moyenne des étendues pour 25 dosages

<i>N° échantillons</i>	<i>x1</i>	<i>X2</i>	<i>X3</i>	<i>x barres</i>	<i>r barres</i>
1	13,08	13	13,21	13,10	0,21
2	13,19	13	13,13	13,11	0,21
3	13,3	13,1	13,2	13,20	0,21
4	13,48	13,66	13,66	13,60	0,21
5	13,36	13,2	13,3	13,29	0,21
6	13,26	13,44	13,44	13,38	0,21
7	13,4	13,54	13,5	13,48	0,21
8	12,84	13,01	12,88	12,91	0,21
9	13,39	13,44	13,25	13,36	0,21
10	13,43	13,66	13,54	13,54	0,21
11	12,8	13	12,88	12,89	0,21
12	12,5	12,41	12,48	12,46	0,21
13	13,33	13,44	13,48	13,42	0,21
14	12,23	12,43	12,3	12,32	0,21
15	12,78	12,86	12,7	12,78	0,21
16	13,44	13,5	13,41	13,45	0,21
17	12,89	12,88	13	12,92	0,21
18	13,33	13,44	13,5	13,42	0,21
19	13,19	13	13	13,06	0,21
20	13,49	13,39	13,57	13,48	0,21
21	13,08	13,21	13,28	13,19	0,21
22	13,2	13,01	13	13,07	0,21
23	12,76	12,88	13	12,88	0,21
24	13,44	13,49	13,3	13,41	0,21
25	12,8	12,89	12,88	12,86	0,21

Cartes des moyennes

LSC X = 12 (limite sup de contrôle)

LIC X = 15 (limite inf de contrôle)

Cartes des étendues

LSCR = 0,23

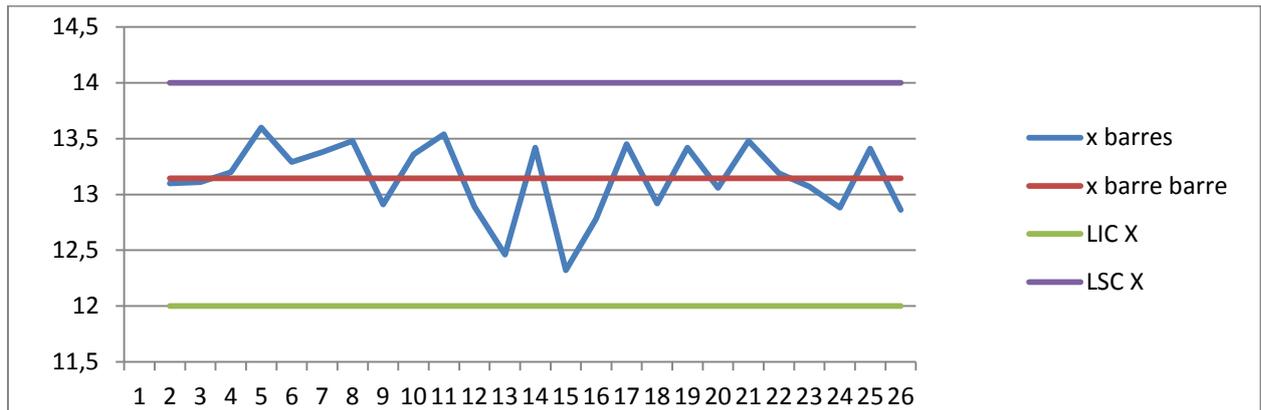
LICR = 0



❖ CARTE DE CONTRÔLE DE MOYENNE

La carte suivante présente la variation des 25 dosages de sulfate avec leur moyenne ainsi la moyenne barre. On constate que tous les valeurs sont incluent entre la LIC « limite inferieure de la carte de contrôle et la limite supérieure LSC , donc la méthode est sous contrôle statistique de la moyenne .

Figure 2 illustrant la carte de contrôle pour la moyenne :



❖ Carte De Contrôle D'étendue

La carte suivante présente la variation des 25 dosages de sulfate avec leur étendue « valeur max – valeur min) ainsi la le R - barre . On constate que tous les valeurs sont incluent entre la LIC « limite inferieure de la carte de contrôle et la limite supérieure LSC .

Figure 2 illustrant la carte de contrôle pour l'étendue :



⇒ La méthode est sous contrôle statistique

$$LIC < (\bar{\bar{X}} \text{ et } \bar{\bar{R}}) < LSC$$



Conclusion

L'accréditation des laboratoires est devenue une obligation pour assurer la fiabilité des résultats et dans ce cadre le laboratoire de toxicologie au sein de l'institut national d'hygiène vise à valider la technique de dosage des sulfates dans l'eau par photométrie. Cette méthode se base sur la précipitation des ions sulfates par le chlorure de Baryum en milieu acide.

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

- La linéarité de la courbe d'étalonnage est vérifiée:

D'une équation de droite : $Y = 0,005 X + 0,001$ et,

D'un coefficient de corrélation $R^2 = 0,999$

- La justesse est vérifiée par :

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.

- La carte de contrôle est vérifiée par le calcul de chacune des limite supérieure et inférieure pour la moyenne et l'étendue.

L'ensemble des résultats obtenus, nous permettent de confirmer, la stabilisation de l'eau utilisée ainsi que la méthode de dosage des sulfates dans l'eau traitée par la photométrie. Cette méthode peut donc être appliquée.

Enfin, mon stage de fin d'étude m'a permis d'appliquer mes connaissances statistiques acquises durant ma formation en License et m'a aussi permis d'avoir une idée pratique sur la démarche de la validation.



Annexe

Taille de l'échantillon	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
A3	1,427	1,287	1,182	1,099	1,032	0,975	0,927	0,886	0,850	0,817
B3	0,000	0,030	0,118	0,185	0,239	0,284	0,321	0,354	0,382	0,405
B4	2,089	1,970	1,882	1,815	1,761	1,716	1,679	1,646	1,618	1,594
Taille de l'échantillon	15	16	17	18	19	20	22	23	24	25
A3	0,789	0,763	0,739	0,718	0,698	0,68	0,647	0,633	0,619	0,606
B3	0,428	0,448	0,466	0,482	0,497	0,51	0,534	0,545	0,382	0,405
B4	1,572	1,552	1,534	1,518	1,503	1,49	1,466	1,455	1,445	1,435



BIBLIOGRAPHIE

- Vocabulaire international de Métrologie (VIM)(Guide ISO / CEI 99 : 2007)
version 2007

- Guide pour la validation des méthodes d'essai chimico-physiques et
l'évaluation de l'incertitude de mesure (édition février 2013, rév .02)

- Validation interne des méthodes d'analyse l'Institut national de la recherche
agronomique (INRA) – Laboratoire de chimie analytique Max FEINBERG

- <http://www.dunod.com/sciences-techniques/sciences-fondamentales/ecologie-environnement/ouvrages-professionnels/lanalyse-de-leau>

- <http://www.lenntech.fr/sulfates.htm>

- <http://www.qualiteonline.com/dossier-38-les-cartes-de-contrôles.html>
- http://www.civil.usherbrooke.ca/cours/gci714/PDF/Chap2_4.pdf
- http://www.evian.fr/decouvrir_evian/creee_par_la_nature/une_source_nee_au_coeur_de_s_alpes.html