



**Licence Sciences et Techniques (LST)**

*Techniques d'analyse chimique et contrôle de qualité*

TACCQ

**PROJET DE FIN D'ETUDES**

*Suivi et contrôle des performances des instruments de mesures pH-  
mètre, Conductimètre et turbidimètre*

**Présenté par :**

◆ **BEN RHAZAL Samia**

**Encadré par :**

◆ **Mr FARHAT Kamal**

◆ **Pr SOUHA Hammou**

**Soutenu Le 11 Juin 2013 devant le jury composé de:**

- **Pr SOUHA Hammou**
- **Pr LAMCHARFI El Hadi**
- **Pr ZEROUAL Abdelaziz**
- **Pr HADJI Mohammadi**

**Stage effectué à QEE**

**Année Universitaire 2012 / 2013**

# Remerciements

*Avant d'entamer la présentation de ce modeste travail, je tiens à exprimer ma reconnaissance et ma gratitude à toute personne qui m'a apporté son concours dans l'élaboration de ce projet :*

- *Mr. Hadji, Directeur de la société pour m'avoir accueillie au sein de la société.*
- *Mr. Farhat, Directeur Adjoint et mon encadrant de stage, pour sa disponibilité, ses conseils avisés et la confiance qu'il m'a accordé tout au long de cette expérience.*
- *Mlle. Hilal, technicienne du laboratoire, pour l'aide et l'intention qu'elle m'a apportée.*
- *Mlle, Draoui, secrétaire, pour son accueil et encouragement*
- *Mlle, Chokri pour son aide et son encouragement.*

*J'adresse également mes vifs remerciements à mon encadrant Mr. SOUHA pour son soutien et ses conseils précieux, ainsi que Mr, LAMCHARFI et Mr, ZEROUALE qui ont accepté d'évaluer mon travail.*

*Enfin, je ne remercie jamais assez ma famille pour le soutien et la patience qu'elle m'a témoignée, ainsi que toute personne ayant participé à la réalisation de ce stage.*

**Qualité : Eau - Environnement**

## Table des matières

[Introduction Générale.....1](#)

### Partie I : Présentation de la Société

<b>I. Introduction :</b> .....	<b>3</b>
<b>II. Activités</b> .....	<b>3</b>
<b>III Organigramme</b> .....	<b>3</b>

### Partie II: Etudes théoriques

<b>I. pH-métrie :</b> .....	<b>4</b>
<b>I.1 . Principe du pH-mètre :</b> .....	<b>5</b>
<b>I.2 Electrode de référence :</b> .....	<b>5</b>
<b>I.3 L'électrode de verre :</b> .....	<b>5</b>
<b>I.4 La sonde de pH :</b> .....	<b>5</b>
<b>I.5 Mesures de pH :</b> .....	<b>6</b>
<b>II. Conductivité :</b> .....	<b>6</b>
<b>II.1 Principe de la conductivité :</b> .....	<b>6</b>
<b>III Turbidité :</b> .....	<b>7</b>
<b>IV .Incertitude de mesure :</b> .....	<b>7</b>
<b>V. Autres termes statistiques :</b> .....	<b>8</b>
<b>V.1 Les erreurs :</b> .....	<b>8</b>
<b>V.2 La Répétabilité :</b> .....	<b>9</b>
<b>V.3 La Reproductibilité :</b> .....	<b>9</b>
<b>V.4 La Moyenne arithmétique :</b> .....	<b>9</b>
<b>V.5 La variance :</b> .....	<b>10</b>
<b>V.6 Ecart type de l'échantillon :</b> .....	<b>10</b>
<b>V.7 Intervalle de confiance :</b> .....	<b>10</b>
<b>V.8 Test de Fisher :</b> .....	<b>11</b>
<b>V.9 Test de Student :</b> .....	<b>11</b>
<b>V.10 Test de Dixon :</b> .....	<b>11</b>

## Partie III: Etudes Expérimentales

<b>I. Etalonnage et vérification du pH-mètre :</b>	<b>14</b>
<b>I.1 Matériels et réactifs :</b>	<b>14</b>
I.1.1 Matériels utilisés :	14
I.1.2 Réactifs utilisés :	14
I.1.3 Verreries utilisées :	14
<b>I.2 Mode opératoire:</b>	<b>15</b>
I.2.1 Etalonnage :	15
I.2.2 Préparation des solutions de vérification : Selon la norme ISO10525 :	15
<b>II. Etalonnage et vérification du conductimètre :</b>	<b>15</b>
<b>II.1 Matériels et réactifs :</b>	<b>15</b>
II.1.1 Matériels utilisés :	15
II.1.2 Réactifs utilisés :	16
II.1.3 La Verrerie utilisée :	16
<b>II.2 Mode opératoire :</b>	<b>16</b>
II.2.1 Etalonnage :	16
II.2.2 Préparation des solutions de vérification : selon la norme ISO7888	16
<b>III Etalonnage et vérification du turbidimètre :</b>	<b>17</b>
<b>III.1 Matériels et réactifs :</b>	<b>17</b>
III.1.1 Matériels utilisés :	17
III.1.2 La Verrerie utilisée :	17
<b>III.2 Mode opératoire :</b>	<b>18</b>
III.2.1 Etalonnage:	18
III.2.2 Préparation des solutions :	18

## Partie VI: Résultats Et Discussion

<b>I. pH-métrie :</b>	<b>21</b>
<b>I.1 Etude de la répétabilité :</b>	<b>21</b>
<b>I.2 Etude de la reproductibilité :</b>	<b>22</b>
<b>Calcul statistique:</b>	<b>23</b>
<b>II. Conductimètre :</b>	<b>26</b>
<b>Calculs statistiques:</b>	<b>27</b>
<b>IIITurbidimètre :</b>	<b>33</b>
<b>Calcul statistique:</b>	<b>35</b>
<b>Conclusion:</b>	<b>38</b>

## **Abréviations :**

**NTU** : *Nephelometric Turbidity Unit* en français Unité de Turbidité Néphélométrique.

**mS** : mili-siemens, est l'unité dérivée de conductance électrique du système international.

**IC** : Intervalle de confiance.

# Introduction Générale

Le mot "erreur" se réfère à quelque chose de juste ou de vrai. On parle d'erreur sur une mesure lorsqu'on peut la comparer à une valeur de référence qu'on peut considérer comme "vraie" (par ex : mesure de la vitesse de la lumière, de la température de la concentration ...).

Généralement, pour les mesures effectuées au laboratoire, on ne possède pas de valeur de référence et on ne connaît pas la valeur exacte de la grandeur mesurée. On parle alors d'incertitude.

C'est ainsi que la qualité d'eau est caractérisée du point de vue physico-chimique, biologique et hydromorphologique. Ce concept est utilisé pour l'eau potable ou certains usages domestiques et/ou industriels nécessitant une eau à caractéristiques particulières.

Les paramètres physico-chimiques analysés dans les eaux sont le pH (représentant l'acidité ou l'alcalinité d'une eau), le rH (caractérisant le pouvoir réducteur), la conductivité, la dureté (liée à la teneur en  $\text{CaCO}_3$ ), etc. Ces paramètres sont déterminés à l'aide d'électrodes ou par titrimétrie. D'autres paramètres définis de manière opérationnelle sont également mesurés, par exemple, la demande biochimique en oxygène (ou  $\text{DBO}_5$ ) ou la demande chimique en oxygène (DCO). L'oxygène dissous est fréquemment analysé, sa solubilisation étant fonction de la température et de la salinité.

La teneur en matière en suspension (turbidité) est également un paramètre important. Leur composition minérale et organique est très variable selon les milieux (sables, boues, particules organiques, plancton, etc.). Selon la nature des terrains, de la saison, de la pluviométrie, des rejets, etc. on distingue les matières décantables séparées de l'eau par gravité des matières colloïdales séparées par coagulation. Les matières en suspension ont une large surface d'adsorption et constituent un support idéal pour les ions, les molécules diverses et les agents biologiques ; de ce fait, l'analyse des suspensions apportent des informations précieuses sur la mobilité des polluants hydrophobes dans l'environnement aquatique.

Pour décrire le déroulement de mon stage au sein du laboratoire QEE, mon rapport comprendra 4 parties : la première concerne la présentation du laboratoire, la deuxième consistera à citer les notions théoriques des différentes méthodes de manipulations, et la 3<sup>ème</sup> partie portera sur les protocoles expérimentaux utilisés et enfin la quatrième une discussion sur les résultats obtenus.

# Partie I : Présentation de la Société.

## Introduction :

QEE (Qualité-Eau-Environnement) est une société à responsabilité limitée, créée en 2008. Située à Hay LALLA SOUKAINA ZOUAGHA FES.

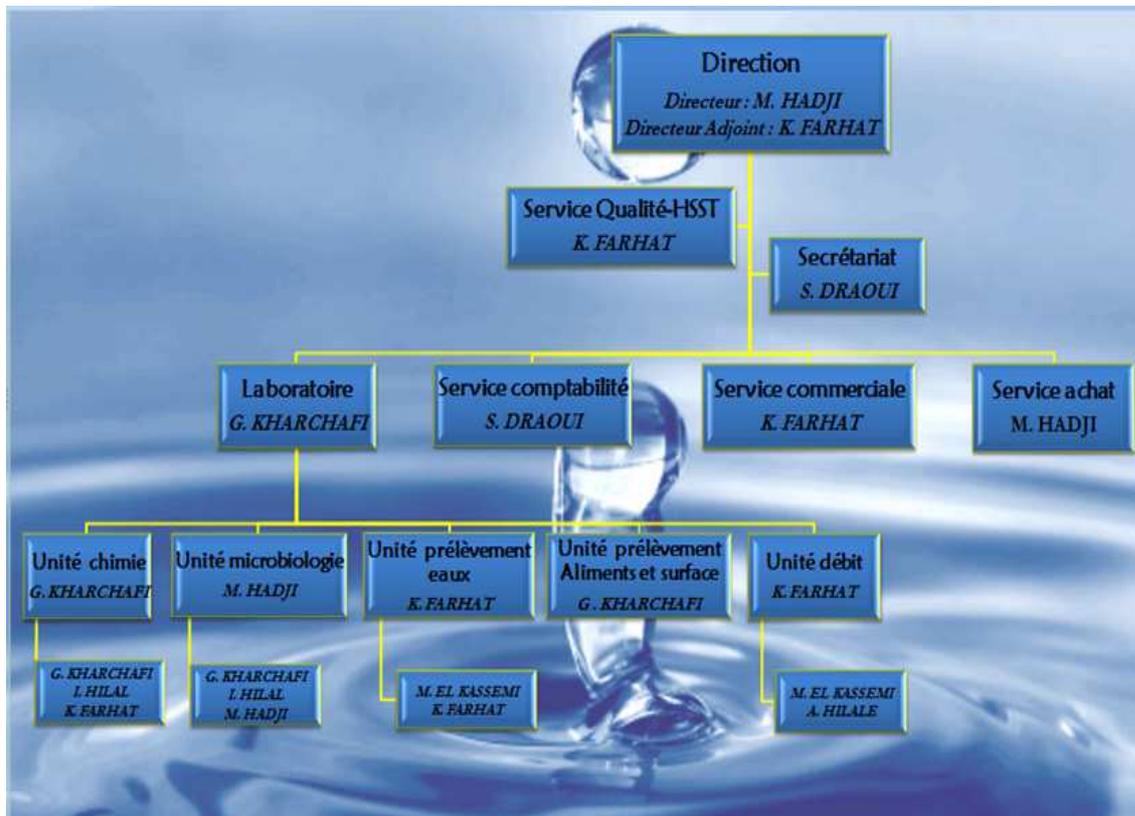
Elle propose une large gamme de prestations analytiques, de conseils, d'expertises et de formation dans la chimie et de la microbiologie des eaux : naturelles, potables, industrielles, et usées.

La partie administrative comporte une direction, un service secrétariat et comptabilité et une salle de réunion. La partie laboratoire comporte une salle de bactériologie, une salle d'analyses physico-chimiques, une salle de stérilisation, une salle de stock et une salle de lavage.

## Activités

Au laboratoire on effectue des prestations analytiques, le bureau d'études fournit des conseils des expertises dans les domaines de la chimie et la microbiologie des eaux naturelles industrielles et usées. Son activité s'étend aussi en microbiologie alimentaire et quelques analyses physico-chimiques..

## Organigramme



# Partie II : Etudes Théoriques.

Un rappel théorique des différentes méthodes utilisées, s'avère nécessaire pour la compréhension de ces processus de contrôle.

### **pH-métrie :**

Dans de nombreux domaines tels que la médecine, l'industrie agroalimentaire et l'environnement, la connaissance du pH apporte des informations très utiles. Par exemple en agriculture, la nature et la croissance de la végétation dépendent du pH du sol. Dans le secteur agroalimentaire, de nombreux contrôles sur des produits naturels tels que le lait ou le vin mettent en jeu des mesures de pH.

Pour effectuer ces mesures on peut utiliser le papier pH (voir fiche indicateurs colorés) ou un instrument de mesure de plus grande précision, le pH-mètre, dont nous allons détailler le fonctionnement ci-dessous.

#### ***Principe du pH-mètre :***

Une électrode de verre et une électrode de référence sont plongées dans la solution étudiée. L'ensemble constitue une pile dont la f.e.m. (force électromotrice) est mesurée avec un voltmètre électronique de grande impédance d'entrée dont la lecture donne directement le pH de la solution.

#### ***Electrode de référence :***

Son principe de fonctionnement sera détaillé lors de l'étude des phénomènes d'oxydoréduction. Son potentiel par rapport à la solution dans laquelle elle plonge est constant à température donnée :  $E_{\text{ref}}$

Les électrodes de référence les plus utilisées pour les mesures de pH sont :

- les électrodes au calomel :  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}$  ; KCl saturé
- les électrodes au chlorure d'argent :  $\text{AgCl}/\text{Ag}$  ; KCl saturé

#### ***L'électrode de verre :***

L'électrode de verre est constituée par une sphère en verre de très faible épaisseur et est remplie d'un liquide de  $\text{pH}_{\text{int}} = \text{pH}_0$ . Si les activités en ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  sont différentes dans la solution externe (bécher contenant la solution étudiée) et la solution interne (si  $\text{pH}_{\text{ext}} \neq \text{pH}_0$ ) il apparaît entre ces deux solutions une différence de potentiel de la forme  $U = a \cdot (\text{pH} - \text{pH}_0)$  avec  $\text{pH} = \text{pH}_{\text{ext}}$  de la solution étudiée.

L'électrode de référence interne à l'électrode de verre ( $\text{AgCl}/\text{Ag}$ ) prend alors un potentiel de la forme :  $E = b + a \cdot (\text{pH} - \text{pH}_0) = B + a \cdot \text{pH}$

Le potentiel de l'électrode de verre est une fonction affine du pH de la solution dans laquelle elle est plongée.

#### ***La sonde de pH :***

On appelle sonde de pH, l'ensemble constitué par l'électrode de verre et l'électrode de référence. Ces deux électrodes peuvent être séparées ou combinées.

#### ***Mesures de pH :***

Précautions à prendre quelque soit la nature du pH-mètre utilisé :

- La ou les électrodes sont fragiles et doivent être plongées délicatement dans la solution de sorte que l'extrémité

sphérique de l'électrode de verre soit bien immergée sans toucher le fond du bêcher ni le barreau aimanté lors de l'agitation.

- Lors de tout changement de solution, les électrodes doivent être rincées à l'eau distillée.
- L'électrode de verre hors solution doit être protégée par un cache contenant de l'eau distillée.



Figure 1 : un pH mètre de paillasse.

### Conductivité :

La conductivité est la capacité d'une solution, d'un métal ou d'un gaz – autrement dit de tous les matériaux – à faire passer un courant électrique. Dans une solution, ce sont les anions et les cations qui transportent le courant alors que dans un métal ce sont les électrons.

Un certain nombre de facteurs entrent en jeu pour qu'une solution conduise l'électricité :

- la concentration
- la mobilité des ions
- la valence des ions
- la température

Chaque substance possède un certain degré de conductivité. Pour les solutions aqueuses, le niveau de la force ionique s'étend des très faibles conductivités pour les eaux ultra pures jusqu'aux très fortes conductivités pour des échantillons chimiques concentrés.

### Principe de la conductivité :

La conductivité se mesure en appliquant un courant électrique alternatif à deux électrodes immergées dans une solution et en mesurant la tension qui en résulte. Lors de cette expérience, les cations migrent en direction de l'électrode négative, les anions se dirigent vers l'électrode positive et la solution se comporte comme un conducteur électrique.

Un conductimètre est un ohmmètre alimenté en courant alternatif. On cherche à mesurer la résistance de la solution piégée dans la cellule de mesure. Celle-ci est constituée d'un corps en verre ou en plastique supportant deux plaques de platine platiné (c'est à dire recouvert de platine finement divisé) parallèles. Ces plaques de surface  $S$  et distantes de  $l$  délimitent le volume  $V$  de solution à étudier. La polarisation des électrodes est rendue négligeable par l'utilisation d'une tension alternative de fréquence pouvant varier de 50 à 4000 Hz et par l'utilisation de tension efficace inférieure à environ 250 mV.



Figure 2 : un conductimètre de paillasse

### **Turbidité :**

La turbidité est le terme employé pour désigner l'apparence visuelle provoquée par la dispersion de la lumière par des particules non dissoutes dans un liquide. Lorsqu'un rayon lumineux rencontre une particule, une partie de la lumière est réfléchi, et une partie est absorbée. Suivant les propriétés de la surface de la particule, la lumière est diffusée avec une intensité différente dans toutes les directions.

La turbidité est aussi définie comme la réduction « réduction de la transparence d'un liquide par la présence de matières non dissoutes ». Sa mesure doit être conforme à la norme NF EN ISO 7027 (2000). Elle peut être mesurée par néphélogétrie (diffusion à  $\theta = 90^\circ$ ).



**Figure 3 : un turbidimètre de paillasse.**

### **Incertitude de mesure :**

L'incertitude est définie comme un paramètre associé au résultat d'un mesurage, qui caractérise la dispersion des valeurs qui pourraient raisonnablement être attribuées au mesurand. En d'autres termes, ce paramètre définit une fourchette de valeurs dans laquelle la quantité mesurée devrait être comprise. Cela signifie, avant toute chose, que le résultat d'une mesure quantitative ne peut implicitement pas être rapporté comme une valeur individuelle, et que des répétitions d'analyses sont nécessaires pour obtenir une bonne estimation du résultat final.

L'incertitude représente le meilleur moyen opérationnel pour définir le degré de confiance pouvant être attribué à une mesure. Elle offre l'avantage d'être plus explicite que des termes vagues comme la fidélité et l'exactitude. Ce paramètre comprend à la fois des effets systématiques et aléatoires, et représente l'intervalle dans lequel la valeur vraie d'une mesure peut être attendue avec un niveau de confiance défini.

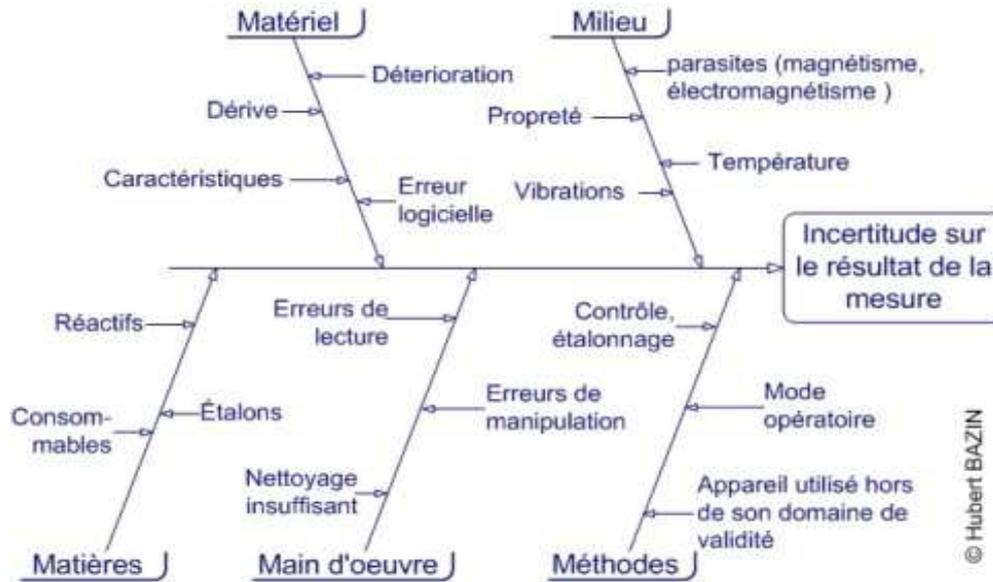


Figure 4 : Diagramme Ishikawa de l'incertitude

### Autres termes statistiques :

Se sont aussi des procédés qui m'ont permet d'effectuer les calculs (voir quatrième partie).

### Les erreurs :

L'incertitude et l'erreur sont deux concepts distincts, considérant qu'une, valeur vraie peut rarement être connue de manière exacte. Les erreurs aléatoires et systématiques sont également difficiles à estimer. Les deux types d'erreurs sont associés à différents facteurs :

**Les erreurs aléatoires** qui sont liées à des facteurs qui influencent la valeur ou la quantité mesurée mais qui sont incontrôlables par la personne effectuant l'analyse. Il s'agit, par exemple, du bruit de fond électronique d'un appareil, d'effets thermiques, etc. Les erreurs aléatoires peuvent être estimées par la répétition de mesures.

**Les erreurs systématiques**, en revanche, sont liées à des causes constantes ou variantes d'une manière prévisible (par exemple, extraction incomplète). Elle ne peut pas être estimée par la répétition de mesures. Elle peut, toutefois, être corrigée, pour autant que la nature et l'importance de l'erreur puissent clairement être identifiées. Des exemples d'erreurs systématiques (pouvant aisément être corrigées) sont l'absence de correction du blanc, les erreurs d'étalonnage, etc. d'autres erreurs, comme l'extraction incomplète, peuvent également être corrigées par l'estimation de récupération d'extraction mais leur incertitude sera prise en compte dans le calcul du résultat final.

### La Répétabilité :

Etroitesse de l'accord entre les résultats des mesurages successifs du même mesurande, mesurages effectués dans la totalité des mêmes conditions de mesure.

Ces conditions sont appelées conditions de répétabilité comprennent :

- même mode opératoire.
- même observateur.
- même instrument de mesure utilisé dans les mêmes conditions.
- même lieu.
- Répétition durant une période de temps.

La répétabilité peut s'exprimer quantitativement à l'aide des caractéristiques de dispersion des résultats.

### La Reproductibilité :

Etroitesse de l'accord entre les résultats des mesurages du même mesurande, mesurage effectués en faisant varier les conditions de mesure.

Pour qu'une expression de la reproductibilité soit valable, il est nécessaire de spécifier les conditions que l'on fait varier peuvent comprendre :

- Principe de mesure.
- Méthode de mesure.
- Observateur.
- Instrument de mesure.
- Etalon de référence.
- Lieu.
- Conditions d'utilisation.
- Temps.

La reproductibilité peut s'exprimer quantitativement à l'aide des caractéristiques de dispersion des résultats.

Les résultats considérés ici sont habituellement les résultats corrigés.

### ***La Moyenne arithmétique :***

Dans le cas où une analyse sur un échantillon est répétée (n fois), la valeur moyenne est un nombre important elle se calcule en faisant la somme des valeurs trouvées par les mesures et en divisant cette somme par le nombre de mesures.

$$\bar{x} = \frac{x_1 + x_2 + \dots + x_n}{n} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i.$$

### ***La variance :***

Mesure de dispersion qui est la somme des carrés des écarts des observations par rapport à leur moyenne divisée par un nombre égal au nombre d'observation moins un.

$$\sigma^2 = \frac{\sum(x_i - \bar{x})^2}{n-1}$$

### ***Ecart type de l'échantillon :***

La mesure de la dispersion des mesures autour de la moyenne pour un nombre limité d'échantillon est donnée par l'écart type d'échantillon.

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

### ***Intervalle de confiance :***

L'intervalle de confiance de la moyenne est un ensemble de valeurs parmi lesquelles il y a un faible risque de ne pas trouver la vraie valeur.

Ce risque est appelé risque de première espèce, noté  $\alpha$ .

#### **Détermination de l'intervalle de confiance de la moyenne**

Pour déterminer l'intervalle de confiance de la moyenne d'une série de mesure il faut d'abord déterminer l'écart-type de la moyenne.

#### **Ecart-type de la moyenne**

L'écart-type de la moyenne qui est noté  $\sigma_{\bar{x}}$  est calculé à partir de la relation suivante :

$$\sigma_{\bar{x}} = \frac{\sigma}{\sqrt{n}}$$

L'intervalle de confiance de la moyenne vraie,  $\mu$ , est déduit à partir de la relation suivante :

$$\bar{x} - t_{1-\frac{\alpha}{2}, v} * \sigma_{\bar{x}} < \mu < \bar{x} + t_{1-\frac{\alpha}{2}, v} * \sigma_{\bar{x}}$$

Ou encore

$$\bar{x} - t_{1-\frac{\alpha}{2}, v} * \frac{\sigma}{\sqrt{n}} < \mu < \bar{x} + t_{1-\frac{\alpha}{2}, v} * \frac{\sigma}{\sqrt{n}}$$

$\alpha$  : risque de première espèce.

$t_{1-\frac{\alpha}{2}, v}$  : correspond à la valeur d'une variable de student pour laquelle  $v = n - 1$ .

### Test de Fisher :

Le test de Fisher est un test de comparaison de deux écarts types tout en mettant en concurrence les deux hypothèses suivantes :

- ☞  $H_0$  : Les écarts-types observés  $\sigma_1$  et  $\sigma_2$  sont de même ordre de grandeur.
- ☞  $H_1$  : les deux écarts types  $\sigma_1$  et  $\sigma_2$  sont significativement différents.

La statistique calculée est :  $F_{\text{obs}} = \frac{\sigma_1^2}{\sigma_2^2}$

On lit  $F_{\text{crit}}(V_1, V_2)$  dans la table de Fisher pour un risque  $\alpha$

( $V_1$ : degré de liberté relatif à  $\sigma_1$  et  $V_2$  : degré de liberté relatif à  $\sigma_2$ )

Règle de décision :

Si  $F_{\text{obs}} < F_{\text{crit}}$ , alors les écarts types sont du même ordre de grandeur on accepte donc l'hypothèse  $H_0$ .

Si  $F_{\text{obs}} > F_{\text{crit}}$  alors des écarts types sont significativement différents.

### Test de Student :

Test de comparaison des moyennes. La principale application de ce test d'une valeur ou d'une moyenne à une valeur de référence (témoin ou standard)

Soit  $Y$  la variable quantitative sur une population et  $\sigma$  son écart type

Les deux hypothèses en concurrence sont :

- ☞  $H_0$  : la moyenne observée  $\bar{y}$  est conforme au standard  $m$ .
- ☞  $H_1$  : la moyenne observée  $\bar{y}$  est significativement différente du standard  $m$ .

1. La statistique calculée est :  $T_{\text{obs}} = \frac{|\bar{y} - m|}{\frac{\sigma}{\sqrt{n}}}$

2. La statistique calculée pour comparer deux moyennes :  $T_{\text{obs}} = \frac{|y_1 - y_2|}{\sqrt{\frac{\sigma_1^2}{n_1} + \frac{\sigma_2^2}{n_2}}}$

On compare la valeur observée ( $T_{\text{obs}}$ ) à la valeur critique de Student à  $n-1$  degré de liberté.

### Test de Dixon :

C'est un test non paramétrique, car il n'utilise aucun paramètre de l'échantillon, en particulier il n'utilise ni la moyenne ni l'écart type.

- Ce test est réalisable pour des échantillons de taille  $n \leq 30$ .
- Le test de Dixon est aussi appelé test des valeurs extrêmes

Principe du test :

- Il nécessite un classement préalable des observations par valeurs croissantes.
- La valeur minimale ou la valeur maximale sera dite alors aberrante si sa valeur semble trop petite ou trop grande par rapport aux autres valeurs observées.

☞ On calcul  $Q_1$  si on veut tester  $R_1$  aberrante.

☞ Ou  $Q_2$  si on veut tester  $R_n$  aberrante.

Les relations permettant de calculer  $Q_1$  ou  $Q_2$  dépendant de la taille  $n$  de l'échantillon.

Si  $3 \leq n \leq 7$

$$Q_1 = \frac{R_2 - R_1}{R_n - R_1} \quad \text{et} \quad Q_2 = \frac{R_n - R_{n-1}}{R_n - R_1}$$

Si  $8 \leq n \leq 12$

$$Q_1 = \frac{R_2 - R_1}{R_{n-1} - R_1} \quad \text{et} \quad Q_2 = \frac{R_n - R_{n-1}}{R_n - R_2}$$

Si  $n > 12$

$$Q_1 = \frac{R_3 - R_1}{R_{n-2} - R_1} \quad \text{et} \quad Q_2 = \frac{R_n - R_{n-2}}{R_n - R_3}$$

# Partie III : Etudes Expérimentales

Dans cette partie on trouvera toutes les analyses effectuées sur des échantillons qu'on a préparés au laboratoire. Les résultats calculés sur chaque instrument, avec l'application des tests statistiques sont regroupés dans des tableaux.

## **Etalonnage et vérification du pH-mètre :**

### ***Matériels et réactifs :***

#### **Matériels utilisés :**

<b>Nom</b>	<b>Marque</b>	<b>Type</b>	<b>Référence interne</b>
pH-mètre	ADWA	AD 1030	PH-LC-23
Etuve	Bender	ED53	ET-LC-33
Balance analytique	OHAUS	Pioneer <sup>tm</sup>	BA-SS-01

**Tableau 1 : liste des équipements utilisés pour l'étalonnage du pH-mètre**

#### **Réactifs utilisés :**

Les réactifs que nous avons utilisés pour la préparation des solutions étalons sont de qualité analytique dont les caractéristiques sont présentées dans le tableau 2.

<b>Produit</b>	<b>CAS N°</b>	<b>Fabricant</b>	<b>Pureté</b>
Phosphate disodique dihydraté	10028-24-7	Panreac	PRS 98%
Phosphate monopotassique	7778-77-0	Loba Chimie	GR 99,5%

**Tableau 2 : Réactifs utilisés pour la préparation des solutions étalons**

#### **Verreries utilisées :**

<b>Verrerie</b>	<b>Capacité (ml)</b>	<b>Incertitude</b>
Fioles jaugées	1000	±0,4
Eprouvette	100	±1
Bécher	150	—

**Tableau 3 : la verrerie utilisée pour la préparation des solutions étalons**

## ***1.2 Mode opératoire***

### **1.2.1 Etalonnage :**

L'étalonnage de l'appareil se fait selon l'étalonnage par 3 points ; il doit être dans les mêmes conditions de température que les échantillons.

- Appuyer sur la touche :  $\frac{\text{CAL}}{\text{SETUP}}$  pour lancer le calibrage, la valeur du pH de la solution étalon s'affiche sur l'écran.

- Remplir un bêcher avec une solution étalon
- Laver l'électrode avec l'ED, puis le placer à 4 cm dans la solution étalon voulue.
- Agiter et lire la valeur du pH (sans agitation)
- Lorsque la valeur se stabilise (apparition de CFM), appuyé sur la touche CFM pour confirmer.
- Rincer l'électrode avec l'ED et passer à la solution étalon suivante

### I.2.2 Préparation des solutions de vérification : Selon la norme ISO10525

↪ *solution phosphate disodique et phosphate monopotassique* :  $\text{pH}_{(\text{solution})}=6,865$  à  $25^{\circ}\text{C}$

Pour préparer cette solution, il faut sécher les sels anhydres à  $120^{\circ}\text{C}$  Pendant 2 heures, dissoudre 4,45g de phosphate disodique dihydraté ( $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) et 3,40g de phosphate monopotassique ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ) dans une fiole jaugée de 1000 ml et compléter avec de l'eau distillée à  $25^{\circ}\text{C}$ .

↪ *solution borax* :  $\text{pH}_{(\text{solution})}=9,180$  à  $25^{\circ}\text{C}$

Dissoudre 3,81g de borax dans une fiole jaugée de 1000ml et compléter avec l'eau distillée à  $24^{\circ}\text{C}$ .

Prise d'essais : On introduit l'échantillon dans une série de 20 flacons : 100ml

### Etalonnage et vérification du conductimètre :

#### Matériels et réactifs :

##### Matériels utilisés :

Nom	Marque	Type	Référence interne
Balance analytique	OHAUS	Pioneer <sup>™</sup>	BA-SS-01
Etuve	Binder	ED53	Et-LC-20
Conductimètre	ADWA	AD3000	Cond-LC-06

Tableau 4 : liste des équipements utilisés pour l'étalonnage du conductimètre.

##### Réactifs utilisés :

Produit	CAS N°	Fabricant	Pureté
Chlorure de potassium (Kcl)	7447-40-7	Panreac	PRS99%

Tableau 5 : Réactifs utilisés pour la préparation des solutions étalons

## La Verrerie utilisée :

Verrerie	Capacité (ml)	Incertitude
Fioles jaugées	1000	$\pm 0,4$
Becher	150	—
Pipettes	1 ; 10	$\pm 0,007, \pm 0,1$

Tableau 6 : la verrerie utilisée pour la préparation des solutions

### Mode opératoire :

#### Etalonnage :

L'appareil peut se calibrer en un seul point ; l'étalonnage doit s'effectuer à 25°C

- Rincer l'électrode avec de l'ED.
- Plonger l'électrode dans un bêcher contenant la solution étalon choisie presque complètement immerger (les trous doivent être immergés dans la solution).
- Appuyer sur la touche CAL pour lancer l'étalonnage de l'appareil.
- Lorsque le calibrage est terminé appuyer sur la touche CFM pour confirmer l'opération.

#### Préparation des solutions de vérification : selon la norme ISO7888

##### ↳ Solution Chlorure de Potassium avec $c(KCl)=0,1 \text{ mol/l}$ :

Dissoudre 7,456g de chlorure de potassium, préalablement séché à 105 °C durant 2 heures et refroidi en dessiccateur, dans de l'eau et diluer à 1000 ml.

La conductivité électrique de cette solution à 25°C est  $\gamma = 1290 \text{ mS/m}$ .

##### ↳ Solution Chlorure de Potassium avec $c(KCl)=0,001 \text{ mol/l}$ :

Diluer 10ml de la solution KCl 0,1M à 1000ml avec l'eau distillée.

La conductivité électrique de cette solution à 25 °C est  $\gamma = 14,7 \text{ mS/m}$ .

##### ↳ Solution Chlorure de potassium avec $c(KCl)=0,005 \text{ mol/l}$ :

Diluer 50ml de la solution KCl 0,1 M à 1000 ml avec l'eau distillée.

La conductivité électrique de cette solution à 25°C est  $\gamma = 72 \text{ mS/m}$ .

**Prise d'essais :** On introduit l'échantillon dans une série de 40 flacons (20 flacons pour chaque solution) de : 100 ml

### Etalonnage et vérification du turbidimètre :

#### Matériels et réactifs :

#### Matériels utilisés :

Nom	Marque	Type	Référence interne
Turbidimètre	HACH	2100N	Tur-Lc-33

Tableau 7 : liste des équipements utilisés pour l'étalonnage du turbidimètre.

## La Verrerie utilisée :

Verrerie	Capacité (ml)	Incertitude
Fioles	500	0,25
Pipette	10, 5	$\pm 0,1$ ; $\pm 0,01$

**Tableau8 : la verrerie utilisée pour la préparation des solutions**

## *Mode opératoire*

### III.2.1 Etalonnage :

L'étalonnage de l'appareil se fait en 5 points en utilisant des solutions standards de formazine : <0,1NTU ; 20 NTU ; 200 NTU ; 1000 NTU ; 4000 NTU.

- Remplir la cuvette avec une solution étalon de formazine à <0,1NTU jusqu'au trait et éviter la formation des bulles d'air ; et essuyer avec un papier absorbant.
- Laissez la solution reposer suffisamment longtemps pour permettre aux bulles présentes à la surface de se dissiper
- Placer la cuvette dans le compartiment d'échantonnage ; on vérifie le bon positionnement de la cuvette.
- Appuyer sur la touche CAL et confirmer avec la touche ENTER
- Après la stabilisation de la valeur, l'appareil demande automatiquement la solution étalon suivante
- Une fois le calibrage par les 5 étalons est effectué avec succès, appuyé sur la touche CAL pour que l'instrument enregistre le nouveau calibrage et retourne au mode de mesure.

### III.2.2 Préparation de la solution

On a préparé une solution fille étalon à concentration connue à partir d'une solution mère étalon de 1000 NTU. En effet ; 5ml de solution mère est introduite dans une fiole jaugée de 500ml et on complète avec l'eau distillée.

- Calculs :

Selon l'équation :

$$C1V1 = C2V2$$

$$V_1 = \frac{C_2 V_2}{C_1}$$

On a :  $C_1 = 1000 \text{ NTU}$  ;  $C_2 = 10 \text{ NTU}$  ;  $V_2 = 500 \text{ ml}$

Donc :  $V_1 = 5 \text{ ml}$ .

Une autre dilution de la solution étalon de 4000 NTU, On a préparé à partir de celle-ci une solution étalon de 100 NTU : une prise d'essai de 12,5 ml de la solution mère est introduite dans une fiole jaugée de 500 ml et on complète avec l'eau distillée.

• Calculs :

Selon l'équation :

$$C_1 V_1 = C_2 V_2$$
$$V_1 = \frac{C_2 V_2}{C_1}$$

On a :  $C_1 = 4000 \text{ NTU}$  ;  $C_2 = 100 \text{ NTU}$  ;  $V_2 = 500 \text{ ml}$

Donc :  $V_1 = 12,5 \text{ ml}$ .



Figure 5 : Etalonnage et vérification du turbidimètre.

# Partie VI : Résultats et discussion

Les mesures élaborées par le Protocole suivant sont indiquées dans les tableaux ci-dessous :

### **pH-métrie :**

**Répétabilité :** on a préparée deux solutions d'étalonnage  $\text{KH}_2\text{PO}_4 + \text{Na}_2\text{HPO}_4$  à un pH=6,86, alors que le deuxième est le borax à un pH=9,18.

On a réalisée 10 mesures à partir de ses solutions étalons préparées et distribuées dans 10 flacons, notant que les mesures sont effectuées le même jour de préparation des solutions.

#### ***Etude de la répétabilité***

Solution étalon à pH = 6,86 à 25 °C	pH Valeur lue
1	6,97
2	6,97
3	6,97
4	6,96
5	6,96
6	6,96
7	6,97
8	6,97
9	6,96
10	6,96

**Tableau 9 : résultats de la répétabilité de la solution à pH =6,86 pour le 15/05/2013**

Solution Etalon à pH=9,18 à 25°C	pH Valeur lue
1	9,16
2	9,12
3	9,12
4	9,13
5	9,13
6	9,16
7	9,18
8	9,17
9	9,15
10	9,15

**Tableau 10 : résultats de la répétabilité de la solution à pH =9,18 pour le 15/05/2013**

#### ***Etude de la reproductibilité***

**Reproductibilité :** le même mode opératoire précédent (répétabilité) mais le jour d'après.

Solution Etalon à pH=6,86à25°C	PH Valeur lue
1	7,00
2	7,00
3	7,00
4	6,99
5	6,98
6	6,98
7	6,98
8	6,98
9	6,98
10	6,99

**Tableau 11 : résultats de la reproductibilité de la solution à pH =6,86 pour le 16/05/2013**

Solution Etalon à pH=9,18 à 25°C	Ph Valeur lue
1	9,12
2	9,15
3	9,15
4	9,15
5	9,15
6	9,15
7	9,15
8	9,15
9	9,18
10	9,16

**Tableau 12 : résultats de la reproductibilité de la solution à pH =9,18 pour le 16/05/2013**

### **Calculs statistiques :**

Résultats statistique de la solution étalon à pH=6,86des deux jours :

	Solution étalon à pH=6,86 Le 15/05/2013	Solution étalon à pH=6,86 Le 16/05/2013
Effectif	10	10
Moyenne	6,965	6,988
Variance	0,0000277778	0,0000844444
Ecart-type	0,00527046	0,00918937

**Tableau 13 : calcule statistique de la répétabilité et la reproductibilité de la solution à pH=6,86**

### ❖ Intervalle de Confiance (IC):

On calcul IC à 95 % pour la répétabilité de la solution :

$$\sigma_{\bar{x}} = \frac{\sigma}{\sqrt{n}} = \frac{0,00527046}{\sqrt{10}} = 1,66 \cdot 10^{-3}$$

La valeur lue sur la table de Student pour  $\alpha=5\%$  et  $\nu=9$  :  $t_{1-\alpha/2} = 2,262$

$$\begin{aligned} \bar{X}-t*\sigma_{\bar{x}} < \mu < \bar{X}+t*\sigma_{\bar{x}} \\ 6,968-2,262*1,66 \cdot 10^{-3} < \mu < 6,965+2,262*1,66 \cdot 10^{-3} \\ 6,96123 < \mu < 6,9877 \end{aligned}$$

Même calcul pour la reproductibilité de la même solution :

$$6,98143 < \mu < 6,99457$$

➔ Avec  $\alpha=5\%$ , on a 5% de chance de ne pas trouver la vraie valeur dans l'intervalle de confiance de la moyenne.

### ❖ Comparaison des moyennes (test de student) :

$$T_{\text{obs}} = \frac{|6,988 - 6,965|}{\sqrt{\frac{2,77 \cdot 10^{-5}}{10} + \frac{8,44 \cdot 10^{-5}}{10}}}$$

$T_{\text{obs}}=6,87$  ;  $T_{\text{crit}}=2,262$   
 $T_{\text{obs}} > T_{\text{crit}}$

➔ Les différences entre les deux moyennes n'est pas significative.

### ❖ Comparaison des écart-types (test de Fisher) :

$$F_{\text{obs}} = \frac{8,44 \cdot 10^{-5}}{2,77 \cdot 10^{-5}} = 3,04$$

La valeur lue sur la table de Fisher à  $\alpha=5\%$  pour  $\nu = 9$

$$F_{\text{crit}}=3,18 ; F_{\text{obs}}=3,04$$
$$F_{\text{crit}} > F_{\text{obs}}$$

➔ Donc les deux écarts types sont du même ordre de grandeur.

### ❖ Test de valeurs extrêmes (test de Dixon) :

Tableau 9 : pas de valeurs aberrantes

Tableau 11 : pas de valeurs aberrantes.

## Calculs statistiques

	Borax Le 15/05/2013	Borax Le 16/05/2013
Effectif	10	10
Moyenne	9,147	9,151
Variance	0,000445556	0,00021
Ecart-type	0,0211082	0,0144914

Tableau 14 : calculs statistiques de la répétabilité et la reproductibilité de la solution à pH=9,18

### ❖ Intervalle de Confiance (IC):

On calcule IC à 95 % pour la répétabilité de la solution :

$$\sigma_{\bar{x}} = \frac{\sigma}{\sqrt{n}} = \frac{0,00918937}{\sqrt{10}} = 6,64 \cdot 10^{-3}$$

La valeur lue sur la table de Student pour  $\alpha = 5\%$  et  $\nu=9$  :  $t_{1-\alpha/2} = 2,262$

$$\bar{x} - t \cdot \sigma_{\bar{x}} < \mu < \bar{x} + t \cdot \sigma_{\bar{x}}$$

$$9,147 - 2,262 \cdot 6,64 \cdot 10^{-3} < \mu < 9,147 + 2,262 \cdot 6,64 \cdot 10^{-3}$$

$$0,04571 < \mu < 0,07575$$

Même calcul pour la reproductibilité de la même solution :

$$0,04574 < \mu < 0,07578$$

Avec  $\alpha = 5\%$ , on a 5% de chance de ne pas trouver la vraie valeur dans l'intervalle de confiance de la moyenne.

### ❖ Comparaison des moyennes (test de student) :

$$T_{\text{obs}} = \frac{|9,147 - 9,151|}{\sqrt{\frac{4,45 \cdot 10^{-4}}{10} + \frac{2,1 \cdot 10^{-4}}{10}}}$$

$$T_{\text{obs}} = 0,494 ; T_{\text{crit}} = 2,262$$

$$T_{\text{obs}} < T_{\text{crit}}$$



m.

La moyenne observée est conforme au standard

### ❖ Comparaison des écart-types (test de Fisher) :

$$F_{\text{obs}} = \frac{4,45 \cdot 10^{-4}}{2,1 \cdot 10^{-4}} = 2,11$$

La valeur lue sur la table de Fisher à  $\alpha = 5\%$  pour  $\nu = 9$

$$F_{\text{crit}}=3,18 \quad ; \quad F_{\text{obs}}= 2,11$$

$$F_{\text{crit}} > F_{\text{obs}}$$

Donc les deux écarts types sont du même ordre de grandeur

### ❖ Test de valeurs extrêmes (test de Dixon) :

Tableau 10 : la valeur doutée est : 9.18

Classement des valeurs : 9.12<9.13<9.15<9.16<9.17<9.18

$$Q_2 = \frac{R_n - R_{n-1}}{R_n - R_2}$$

$$Q_2 = \frac{9.18 - 9.17}{9.18 - 9.12}$$

$$Q_2 = 0.00943$$

La valeur  $Q_L$  lue sur la table de Dixon est :  $Q_L = 0.534$

$$Q_2 < Q_L$$

→ Donc la valeur (9.18) n'est pas déclarée aberrante (au niveau de confiance de 95%)

Tableau 12 : la valeur doutée est : 9,18

Même calcul précédent :  $Q_2 = 0,33$  alors  $Q_2 < Q_L$

→ Donc la valeur (9.18) n'est pas déclarée aberrante (au niveau de confiance de 95%)

### Conductimètre :

**Répétabilité du test** : S et S' sont deux solutions identiques mais préparées dans des fioles séparées, avec un même mode opératoire et le même opérant dans le même jour.

**Reproductibilité du test** : même protocole que précédemment mais pas dans le même jour.

Pour la solution du KCl (0.001 M) entre le 13/05/2013 et le 14/05/2013.

Solution KCl (0,001M)	Conductivité $S_1$ 13/05/2013	Conductivité $S_1'$ 13/05/2013	Conductivité $S_2$ 14/05/2013	Conductivité $S_2'$ 14/05/2013
1	146,9	148,1	153,1	155,1
2	146,7	148,1	153,0	153,2
3	146,9	148,0	158,0	159,8
4	146,4	146,4	154,8	155,6
5	148,4	148,9	155,2	155,9
6	146,9	147,4	158,9	159,5
7	148,8	147,4	157,0	157,8
8	146,3	148,2	155,3	156,6
9	147,5	147,4	158,8	159,7
10	149,9	150,0	157,8	158,0

Tableau 15 : Etude de la répétabilité et de la reproductibilité de la solution KCl (0,001M)

Pour la solution du KCl (0.005M) entre le 13/05/2013 et le 14/05/2013:

Solution KCl (0,005 M)	Conductivité S <sub>1</sub> le 13/05/2013	Conductivité S <sub>1</sub> ' le 13/05/2013	Conductivité S <sub>2</sub> le 14/05/2013	Conductivité S <sub>2</sub> ' le 14/05/2013
1	708	710	697	700
2	707	709	684	687
3	710	711	690	692
4	704	706	687	690
5	710	709	686	688
6	709	710	689	691
7	710	712	694	698
8	706	709	691	689
9	707	706	690	698
10	708	709	682	686

Tableau 16: Etude de la répétabilité et de reproductibilité

**Calculs statistiques :**

	S <sub>1</sub> KCl (0,001M) Le 13/05/2013	S <sub>1</sub> ' KCl (0,001M) Le 13/05/2013	S <sub>2</sub> KCl (0,001M) Le 14/05/2013	S <sub>2</sub> ' KCl (0,001M) Le 14/05/2013
Effectif	10	10	10	10
Moyenne	147,47	147,99	156.19	157.12
Variance	1,40233	0,945444	4.901	4.91733
Ecart-type	1,1842	0,97234	2.21382	2.21751

Tableau 17 : calcul statistique de la répétabilité et la reproductibilité de la solution KCl (0,001 M)

**❖ Intervalle de confiance :**

On calcule l'IC à 95% :

$$\sigma_{S_1} = \frac{\sigma}{\sqrt{n}} = \frac{1,1842}{\sqrt{10}} = 0,3744$$

La valeur lue sur la table de Student pour  $\alpha = 5\%$  et  $\nu=9$  :  $t_{1-\alpha/2} = 2,262$

$$\bar{x} - t * \sigma_{\bar{x}} < \mu < \bar{x} + t * \sigma_{\bar{x}}$$

$$147.47 - 2,262 * 0.3744 < \mu < 147.47 + 2,262 * 0.3744$$

$$146.623 < \mu < 148.316$$

Même calcul pour :

$$\text{☞ } S_1' \quad 147.29 < \mu < 148.68$$

$$\text{☞ } S_2 \quad 154.6 < \mu < 157.77$$

$$\text{☞ } S_2' \quad 155.54 < \mu < 158.70$$

→ Avec  $\alpha=5\%$ , on a 5% de chance de ne pas trouver la vraie valeur dans l'intervalle de confiance de la moyenne.

### ❖ Comparaison des moyennes (test de Student) :

$$\text{Entre } S_1 \text{ et } S_1' \quad T_{\text{obs}} = \frac{|147.47 - 147.99|}{\sqrt{\frac{1.40233}{10} + \frac{0.945444}{10}}}$$

$$T_{\text{obs}} = 1.073 \quad ; \quad T_{\text{crit}} = 2,262$$

$$T_{\text{obs}} < T_{\text{crit}}$$

$$\text{Entre } S_2 \text{ et } S_2' \quad T_{\text{obs}} = 0.93 \quad ; \quad T_{\text{crit}} = 2,262$$

$$T_{\text{obs}} < T_{\text{crit}}$$

→ La différence entre les deux moyennes n'est pas significative.

### ❖ Comparaison des écart-types (test de Fisher) :

$$\text{Entre } S_1 \text{ et } S_1' \quad F_{\text{obs}} = \frac{1.40233}{0.945444} = 1,48$$

La valeur lue sur la table de Fisher à  $\alpha = 5\%$  pour  $\nu = 9$

$$F_{\text{crit}} = 3,18 \quad ; \quad F_{\text{obs}} = 1.48$$

$$\text{Entre } S_2 \text{ et } S_2' \quad F_{\text{crit}} = 3.1 \quad ; \quad F_{\text{obs}} = 1,001$$

$$F_{\text{crit}} > F_{\text{obs}} \quad ; \quad F_{\text{crit}} > F_{\text{obs}}$$

→ Donc les deux écarts types sont du même ordre de grandeur.

### ❖ Test de valeurs extrêmes (test de Dixon) :

Tableau 15 : La valeur doutée en  $S_1$  est : 149.9

$$Q_2 = \frac{\bar{R}_n - \bar{R}_{n-1}}{\bar{R}_n - \bar{R}_2}$$

$$Q_2 = \frac{149.9 - 148.4}{149.9 - 148.9}$$

$$Q_2 = 0.416$$

La valeur  $Q_L$  lue sur la table de Dixon est :  $Q_L = 0.534$

$$Q_2 < Q_L$$

→ Donc la valeur (149.9) n'est pas déclarée aberrante (au niveau de confiance de 95%)

La valeur doutée en  $S_1'$  est : 150, on applique les mêmes calculs :

$$Q_2 = 0.305$$

$$Q_2 < Q_L$$

→ Donc la valeur (150) n'est pas déclarée aberrante (au niveau de confiance de 95%)

Pour  $S_2$  : pas de valeurs aberrantes.

Pour  $S_2'$  : pas de valeurs aberrantes.

### Calculs statistiques :

	$S_1$ KCl (0,005M) Le 13/05/2013	$S_1'$ KCl (0,005M) Le 13/05/2013	$S_2$ KCl (0,005M) Le 14/05/2013	$S_2'$ KCl (0,005M) Le 14/05/2013
Effectif	10	10	10	10
Moyenne	707.9	709.1	689.0	691.9
Variance	3.87778	3.65556	20.2222	25.2111
Ecart-type	1.96921	1.91195	4.49691	5.02107

Tableau 18 : calcul statistique de la répétabilité et la reproductibilité de la solution KCl (0,005M)

### ❖ Intervalle de confiance:

On calcule l'IC à 95% :

$$\sigma_{\bar{x}} = \frac{\sigma}{\sqrt{n}} = \frac{1.96921}{\sqrt{10}} = 0,622$$

La valeur lue sur la table de Student pour  $\alpha = 5\%$  et  $\nu = 9$  :  $t_{1-\alpha/2} = 2,262$

$$\bar{x} - t \cdot \sigma_{\bar{x}} < \mu < \bar{x} + t \cdot \sigma_{\bar{x}}$$

$$156.19 - 2,262 \cdot 0.7 < \mu < 156.19 + 2,262 \cdot 0.7$$

$$706.49 < \mu < 709.53$$

Même calcul pour :

$$\Rightarrow S_1' \quad 707.73 < \mu < 710.46$$

$$\Rightarrow S_2 \quad 685.78 < \mu < 692.21$$

$$\Rightarrow S_2' \quad 688.30 < \mu < 695.49$$

→ Avec  $\alpha = 5\%$ , on a 5% de chance de ne pas trouver la vraie valeur dans l'intervalle de confiance de la moyenne.

### ❖ Comparaison des moyennes (test de Student) :

$$T_{\text{obs}} = \frac{|707.9 - 709.1|}{\sqrt{\frac{3.87778}{10} + \frac{3.65556}{10}}}$$

$$T_{\text{obs}} = 1.59 \quad ; \quad T_{\text{crit}} = 2,262$$

$$T_{\text{obs}} < T_{\text{crit}}$$

$$\text{Entre } S_2 \text{ et } S_2' \quad T_{\text{obs}} = 1.36 \quad ; \quad T_{\text{crit}} = 2,262$$

$$T_{\text{obs}} < T_{\text{crit}}$$

→ La différence entre les deux moyennes n'est pas significative.

### ❖ Comparaison des écart-types (test de Fisher) :

$$\text{Entre } S_1 \text{ et } S_1' \quad F_{\text{obs}} = \frac{1.96921}{1.91195} = 1,03$$

La valeur lue sur la table de Fisher à  $\alpha = 5\%$  pour  $\nu = 9$

$$F_{\text{crit}} = 3.18 \quad ; \quad F_{\text{obs}} = 1.03$$

$$F_{\text{crit}} > F_{\text{obs}}$$

$$\text{Entre } S_2 \text{ et } S_2' \quad F_{\text{crit}} = 3.18 \quad ; \quad F_{\text{obs}} = 1,11$$

$$F_{\text{crit}} > F_{\text{obs}}$$

→ Donc les deux écarts types sont du même ordre de grandeur.

### ❖ Test des valeurs extrêmes (test de Dixon) :

Tableau 16 : La valeur doutée en  $S_1$  est : 149.9

$$Q_1 = \frac{R_2 - R_1}{R_{n-1} - R_1} \qquad Q_1 = \frac{706 - 704}{709 - 704}$$

$$Q_1 = 0.4$$

La valeur  $Q_L$  lue sur la table de Dixon est :  $Q_L = 0.534$

$$Q_1 < Q_L$$

➔ Donc la valeur (704) n'est pas déclarée aberrante (au niveau de confiance de 95%)

Pour  $S_1'$  : pas de valeurs aberrantes.

Pour  $S_2$  : la valeur doutée est 691

$$Q_2 = \frac{R_n - R_{n-1}}{R_n - R_2} \qquad Q_2 = \frac{691 - 690}{691 - 684}$$

$$Q_2 = 0.17$$

$$Q_2 < Q_L$$

➔ Donc la valeur (691) n'est pas déclarée aberrante (au niveau de confiance de 95%)

Même calcul que précédemment du  $S_2$  : la valeur doutée est 700

$$Q_2 = 0,571$$

$$Q_2 > Q_L$$

➔ Donc la valeur (700) est déclarée aberrante (au niveau de confiance de 95%)

**Turbidimètre :**

**Répétabilité :** 10 mesures sont effectuées à partir des solutions étalons préparées le même jour.

Solution 10 NTU	Turbidité
1	10,6
2	10,6
3	10,6
4	10,6
5	10,5
6	10,5
7	10,5
8	10,5
9	10,4
10	10,5

**Tableau 19 : résultats de la répétabilité de la solution à 10 NTU pour le 20/05/2013**

Solution 100 NTU	Turbidité
1	102
2	102
3	102
4	102
5	102
6	103
7	103
8	103
9	103
10	102

**Tableau 20 : résultats de la répétabilité de la solution à 100 NTU pour le 20/05/2013**

**Reproductibilité :** Après une journée de la préparation de ces solutions les mesures effectuées sont indiquées dans les tableaux suivants.

Solution 10 NTU	Turbidité
1	10,5
2	10,3
3	10,3

4	10,3
5	10,3
6	10,3
7	10,3
8	10,4
9	10,3
10	10,3

**Tableau 21 : résultats de la reproductibilité de la solution à 10 NTU pour le 21/05/2013**

Solution 100 NTU	Turbidité
1	99,6
2	99,3
3	99,3
4	99,3
5	99,7
6	99,6
7	99,3
8	99,3
9	99,3
10	99,3

**Tableau 22 : résultats de la reproductibilité de la solution à 100 NTU pour le 16/05/2013**

### Calculs statistiques :

	Solution 10 NTU Le 20/05/2013	Solution 10 NTU Le 21/05/2013
Effectif	10	10
Moyenne	10,52	10,33
Variance	0,004	$4,555 \cdot 10^{-3}$
Ecart-type	0,0632456	0,1452966

**Tableau 23 : résultats statistiques de la répétabilité et la reproductibilité de la solution à 10 NTU**

### ❖ Intervalle de confiance

On calcule l'IC à 95% pour cette solution le 20/05/2013 :

$$\sigma_{\bar{x}} = \frac{\sigma}{\sqrt{n}} = \frac{0.0632456}{\sqrt{10}} = 0,02$$

La valeur lue sur la table de Student pour  $\alpha = 5\%$  et  $\nu = 9$  :  $t_{1-\alpha/2} = 2,262$

$$\begin{aligned} \bar{x} - t \cdot \sigma_{\bar{x}} &< \mu < \bar{x} + t \cdot \sigma_{\bar{x}} \\ 10.52 - 2,262 \cdot 0.02 &< \mu < 10.52 + 2,262 \cdot 0.02 \\ 10.57 &< \mu < 10.56 \end{aligned}$$

Même calculs pour la même solution le 21/05/2013 :

$$10,28 < \mu < 10,37$$

→ Avec  $\alpha=5\%$ , on a 5% de chance de ne pas trouver la vraie valeur dans l'intervalle de confiance de la moyenne.

#### ❖ Comparaison des moyennes (test de Student) :

$$T_{\text{obs}} = \frac{|10,52 - 10,33|}{\sqrt{\frac{0,004}{10} + \frac{0,004555}{10}}}$$

$$T_{\text{obs}} = 6,496 \quad ; \quad T_{\text{crit}} = 2,262$$

$$T_{\text{obs}} > T_{\text{crit}}$$

→ La différence entre les deux moyennes n'est pas significative.

#### ❖ Comparaison des écart-types (test de Fisher) :

$$F_{\text{obs}} = \frac{0,0674948}{0,0632456} = 1,06$$

La valeur lue sur la table de Fisher à  $\alpha = 5\%$  pour  $\nu = 9$

$$F_{\text{crit}}=1,06 \quad ; \quad F_{\text{obs}}=1,03$$

$$F_{\text{crit}} > F_{\text{ob}}$$

→ Donc les deux écarts types sont du même ordre de grandeur.

### ❖ Test de valeurs extrêmes :

Tableau 19 : pas de valeurs aberrantes.

Tableau 20 : pas de valeurs aberrantes.

### Calculs statistiques :

	solution 100 NTU le 20/05/2013	Solution 100 NTU le 21/05/2013
Effectif	10	10
Moyenne	102,4	99,4
Variance	0,266667	0,021111
Ecart-type	0,516398	0,1452966

Tableau 24 : résultats statistiques de la répétabilité et la reproductibilité de la solution à 100 NTU

### ❖ Intervalle de confiance :

On calcule l'IC 95% pour cette solution le 20/05/2013 :

$$\sigma_{\bar{x}} = \frac{\sigma}{\sqrt{n}} = \frac{0,516398}{\sqrt{10}} = 0,163$$

La valeur lue sur la table de Student pour  $\alpha = 5\%$  et  $\nu = 9$  :  $t_{1-\alpha/2} = 2,262$

$$\bar{x} - t \cdot \sigma_{\bar{x}} < \mu < \bar{x} + t \cdot \sigma_{\bar{x}}$$

$$102,4 - 2,262 \cdot 0,163 < \mu < 102,4 + 2,262 \cdot 0,163$$

$$102,03 < \mu < 102,76$$

Même calcul pour la même solution le 21/05/2013 :

$$99,29 < \mu < 99,50$$

→ Avec  $\alpha = 5\%$ , on a 5% de chance de ne pas trouver la vraie valeur dans l'intervalle de confiance de la moyenne.

→ **Comparaison des écart-types (test de Fisher) :**

$$F_{\text{obs}} = \frac{0,516398}{0,1452966} = 3,55$$

La valeur lue sur la table de Fisher à  $\alpha = 5\%$  pour  $\nu = 9$

$$F_{\text{crit}}=1,06 \quad ; \quad F_{\text{obs}}=3,55$$

$$F_{\text{crit}} < F_{\text{obs}}$$

→ les deux Ecart-type ne sont pas de même ordre de grandeur.

❖ **Test de valeurs extrêmes :**

Tableau 21: la valeur doutée est 10.5, même calculé qu'avant :

$$Q_2 = 1 \quad \text{donc} \quad Q_2 > Q_L$$

→ Donc la valeur (10.5) est déclarée aberrante (au niveau de confiance de 95%)

Tableau 22 : la valeur doutée est 99.7, même calculés précédents :

$$Q_2 = 1 \quad \text{donc} \quad Q_2 > Q_L$$

Donc la valeur (99.7) est déclarée aberrante (au niveau de confiance de

# Conclusion

Il a été question dans ce projet de faire le suivi et de contrôler des performances des instruments de mesures pH-mètre, conductimètre et turbidimètre.

Au terme de ce projet, nous estimons avoir atteint les objectifs fixés. En effet, nous avons pu effectuer une étude théorique bien détaillée sur les différents termes statistiques (les erreurs, la répétabilité, la variance...etc.). Ainsi, nous avons bien fait une étude expérimentale sur l'étalonnage et la vérification des appareils utilisés ci dessus.

Cette étude au sein du laboratoire de la QEE m'a permis de mettre en évidence mes connaissances acquises durant mon cursus universitaire. C'est aussi une opportunité adéquate pour confronter les difficultés réelles du monde de travail.

Au demeurant, nous pouvons envisager les perspectives suivantes : Améliorer les différents processus pour perfectionner les contrôles que nous avons effectués. Et établir un manuel des procédures de suivi et du contrôle de ces performances afin d'offrir aux employés effectuant ces tâches dans un meilleur cadre de travail bien défini et bien organisé éventuellement.

# *Bibliographie*

- Interprétation des essais chimiques pour la pratique médicale, concepts statistique Michel Cucherat, Faculté de médecine Laennec-Lyon.
- Wikipedia.
- Livre métrologie en chimie de l'environnement, auteur : Philippe Quevauviller Réf : 11082.
- Conductivité théorie et pratique, Radiometer Analytique.

# Annexe

**Table de Fisher (  $\alpha = 95\%$  )**

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
1	161.45	199.50	215.71	224.58	230.16	233.99	236.77	238.88	240.54	241.88	242.98	243.90	244.69	245.36
2	18.51	19.00	19.16	19.25	19.30	19.33	19.35	19.37	19.38	19.40	19.40	19.41	19.42	19.42
3	10.13	9.55	9.28	9.12	9.01	8.94	8.89	8.85	8.81	8.79	8.76	8.74	8.73	8.71
4	7.71	6.94	6.59	6.39	6.26	6.16	6.09	6.04	6.00	5.96	5.94	5.91	5.89	5.87
5	6.61	5.79	5.41	5.19	5.05	4.95	4.88	4.82	4.77	4.74	4.70	4.68	4.66	4.64
6	5.99	5.14	4.76	4.53	4.39	4.28	4.21	4.15	4.10	4.06	4.03	4.00	3.98	3.96
7	5.59	4.74	4.35	4.12	3.97	3.87	3.79	3.73	3.68	3.64	3.60	3.57	3.55	3.53
8	5.32	4.46	4.07	3.84	3.69	3.58	3.50	3.44	3.39	3.35	3.31	3.28	3.26	3.24
9	5.12	4.26	3.86	3.63	3.48	3.37	3.29	3.23	3.18	3.14	3.10	3.07	3.05	3.03
10	4.96	4.10	3.71	3.48	3.33	3.22	3.14	3.07	3.02	2.98	2.94	2.91	2.89	2.86
11	4.84	3.98	3.59	3.36	3.20	3.09	3.01	2.95	2.90	2.85	2.82	2.79	2.76	2.74
12	4.75	3.89	3.49	3.26	3.11	3.00	2.91	2.85	2.80	2.75	2.72	2.69	2.66	2.64
13	4.67	3.81	3.41	3.18	3.03	2.92	2.83	2.77	2.71	2.67	2.63	2.60	2.58	2.55
14	4.60	3.74	3.34	3.11	2.96	2.85	2.76	2.70	2.65	2.60	2.57	2.53	2.51	2.48
15	4.54	3.68	3.29	3.06	2.90	2.79	2.71	2.64	2.59	2.54	2.51	2.48	2.45	2.42
16	4.49	3.63	3.24	3.01	2.85	2.74	2.66	2.59	2.54	2.49	2.46	2.42	2.40	2.37
17	4.45	3.59	3.20	2.96	2.81	2.70	2.61	2.55	2.49	2.45	2.41	2.38	2.35	2.33
18	4.41	3.55	3.16	2.93	2.77	2.66	2.58	2.51	2.46	2.41	2.37	2.34	2.31	2.29
19	4.38	3.52	3.13	2.90	2.74	2.63	2.54	2.48	2.42	2.38	2.34	2.31	2.28	2.26
20	4.35	3.49	3.10	2.87	2.71	2.60	2.51	2.45	2.39	2.35	2.31	2.28	2.25	2.22
21	4.32	3.47	3.07	2.84	2.68	2.57	2.49	2.42	2.37	2.32	2.28	2.25	2.22	2.20
22	4.30	3.44	3.05	2.82	2.66	2.55	2.46	2.40	2.34	2.30	2.26	2.23	2.20	2.17
23	4.28	3.42	3.03	2.80	2.64	2.53	2.44	2.37	2.32	2.27	2.24	2.20	2.18	2.15
24	4.26	3.40	3.01	2.78	2.62	2.51	2.42	2.36	2.30	2.25	2.22	2.18	2.15	2.13
25	4.24	3.39	2.99	2.76	2.60	2.49	2.40	2.34	2.28	2.24	2.20	2.16	2.14	2.11
26	4.23	3.37	2.98	2.74	2.59	2.47	2.39	2.32	2.27	2.22	2.18	2.15	2.12	2.09
27	4.21	3.35	2.96	2.73	2.57	2.46	2.37	2.31	2.25	2.20	2.17	2.13	2.10	2.08
28	4.20	3.34	2.95	2.71	2.56	2.45	2.36	2.29	2.24	2.19	2.15	2.12	2.09	2.06
29	4.18	3.33	2.93	2.70	2.55	2.43	2.35	2.28	2.22	2.18	2.14	2.10	2.08	2.05
30	4.17	3.32	2.92	2.69	2.53	2.42	2.33	2.27	2.21	2.16	2.13	2.09	2.06	2.04
32	4.15	3.29	2.90	2.67	2.51	2.40	2.31	2.24	2.19	2.14	2.10	2.07	2.04	2.01
34	4.13	3.28	2.88	2.65	2.49	2.38	2.29	2.23	2.17	2.12	2.08	2.05	2.02	1.99
36	4.11	3.26	2.87	2.63	2.48	2.36	2.28	2.21	2.15	2.11	2.07	2.03	2.00	1.98
38	4.10	3.24	2.85	2.62	2.46	2.35	2.26	2.19	2.14	2.09	2.05	2.02	1.99	1.96
40	4.08	3.23	2.84	2.61	2.45	2.34	2.25	2.18	2.12	2.08	2.04	2.00	1.97	1.95

## Valeurs critiques pour le test de Dixon :

$n \setminus (1-\alpha)$	0.95	0.99
3	0.941	0.988
4	0.765	0.889
5	0.642	0.780
6	0.560	0.698
7	0.507	0.637
8	0.466	0.590
9	0.437	0.555
10	0.412	0.527

$n \setminus (1-\alpha)$	0.95	0.99
11	0.637	0.745
12	0.600	0.701
13	0.570	0.670
14	0.545	0.641
15	0.525	0.616
16	0.507	0.595
17	0.490	0.577
18	0.475	0.561
19	0.462	0.547
20	0.450	0.535
21	0.440	0.524
22	0.430	0.514
23	0.421	0.505
24	0.413	0.497
25	0.406	0.489
26	0.399	0.486
27	0.393	0.475
28	0.387	0.469
29	0.381	0.463

## Table de la Loi de Student

	Seuil de risque $\alpha$ (bilatéral)													
$\alpha$	0,9	0,8	0,7	0,6	0,5	0,4	0,3	0,2	0,1	0,05	0,02	0,01	0,005	0,001
1	0,1584	0,3249	0,5095	0,7265	1	1,3764	1,9626	3,0777	6,3137	12,706	31,821	63,656	127,32	636,58
2	0,1421	0,2887	0,4447	0,6172	0,8165	1,0607	1,3862	1,8856	2,92	4,3027	6,9645	9,925	14,089	31,6

3	0,1366	0,2767	0,4242	0,5844	0,7649	0,9785	1,2498	1,6377	2,3534	3,1824	4,5407	5,8408	7,4532	12,924
4	0,1338	0,2707	0,4142	0,5686	0,7407	0,941	1,1896	1,5332	2,1318	2,7765	3,7469	4,6041	5,5975	8,6101
5	0,1322	0,2672	0,4082	0,5594	0,7267	0,9195	1,1558	1,4759	2,015	2,5706	3,3649	4,0321	4,7733	6,8685
6	0,1311	0,2648	0,4043	0,5534	0,7176	0,9057	1,1342	1,4398	1,9432	2,4469	3,1427	3,7074	4,3168	5,9587
7	0,1303	0,2632	0,4015	0,5491	0,7111	0,896	1,1192	1,4149	1,8946	2,3646	2,9979	3,4995	4,0294	5,4081
8	0,1297	0,2619	0,3995	0,5459	0,7064	0,8889	1,1081	1,3968	1,8595	2,306	2,8965	3,3554	3,8325	5,0414
9	0,1293	0,261	0,3979	0,5435	0,7027	0,8834	1,0997	1,383	1,8331	2,2622	2,8214	3,2498	3,6896	4,7809
10	0,1289	0,2602	0,3966	0,5415	0,6998	0,8791	1,0931	1,3722	1,8125	2,2281	2,7638	3,1693	3,5814	4,5868
11	0,1286	0,2596	0,3956	0,5399	0,6974	0,8755	1,0877	1,3634	1,7959	2,201	2,7181	3,1058	3,4966	4,4369
12	0,1283	0,259	0,3947	0,5386	0,6955	0,8726	1,0832	1,3562	1,7823	2,1788	2,681	3,0545	3,4284	4,3178
13	0,1281	0,2586	0,394	0,5375	0,6938	0,8702	1,0795	1,3502	1,7709	2,1604	2,6503	3,0123	3,3725	4,2209
14	0,128	0,2582	0,3933	0,5366	0,6924	0,8681	1,0763	1,345	1,7613	2,1448	2,6245	2,9768	3,3257	4,1403
15	0,1278	0,2579	0,3928	0,5357	0,6912	0,8662	1,0735	1,3406	1,7531	2,1315	2,6025	2,9467	3,286	4,0728
16	0,1277	0,2576	0,3923	0,535	0,6901	0,8647	1,0711	1,3368	1,7459	2,1199	2,5835	2,9208	3,252	4,0149
17	0,1276	0,2573	0,3919	0,5344	0,6892	0,8633	1,069	1,3334	1,7396	2,1098	2,5669	2,8982	3,2224	3,9651
18	0,1274	0,2571	0,3915	0,5338	0,6884	0,862	1,0672	1,3304	1,7341	2,1009	2,5524	2,8784	3,1966	3,9217
19	0,1274	0,2569	0,3912	0,5333	0,6876	0,861	1,0655	1,3277	1,7291	2,093	2,5395	2,8609	3,1737	3,8833
20	0,1273	0,2567	0,3909	0,5329	0,687	0,86	1,064	1,3253	1,7247	2,086	2,528	2,8453	3,1534	3,8496
21	0,1272	0,2566	0,3906	0,5325	0,6864	0,8591	1,0627	1,3232	1,7207	2,0796	2,5176	2,8314	3,1352	3,8193
22	0,1271	0,2564	0,3904	0,5321	0,6858	0,8583	1,0614	1,3212	1,7171	2,0739	2,5083	2,8188	3,1188	3,7922
23	0,1271	0,2563	0,3902	0,5317	0,6853	0,8575	1,0603	1,3195	1,7139	2,0687	2,4999	2,8073	3,104	3,7676
24	0,127	0,2562	0,39	0,5314	0,6848	0,8569	1,0593	1,3178	1,7109	2,0639	2,4922	2,797	3,0905	3,7454
25	0,1269	0,2561	0,3898	0,5312	0,6844	0,8562	1,0584	1,3163	1,7081	2,0595	2,4851	2,7874	3,0782	3,7251
26	0,1269	0,256	0,3896	0,5309	0,684	0,8557	1,0575	1,315	1,7056	2,0555	2,4786	2,7787	3,0669	3,7067
27	0,1268	0,2559	0,3894	0,5306	0,6837	0,8551	1,0567	1,3137	1,7033	2,0518	2,4727	2,7707	3,0565	3,6895
28	0,1268	0,2558	0,3893	0,5304	0,6834	0,8546	1,056	1,3125	1,7011	2,0484	2,4671	2,7633	3,047	3,6739
29	0,1268	0,2557	0,3892	0,5302	0,683	0,8542	1,0553	1,3114	1,6991	2,0452	2,462	2,7564	3,038	3,6595
30	0,1267	0,2556	0,389	0,53	0,6828	0,8538	1,0547	1,3104	1,6973	2,0423	2,4573	2,75	3,0298	3,646
31	0,1267	0,2555	0,3889	0,5298	0,6825	0,8534	1,0541	1,3095	1,6955	2,0395	2,4528	2,744	3,0221	3,6335
32	0,1267	0,2555	0,3888	0,5297	0,6822	0,853	1,0535	1,3086	1,6939	2,0369	2,4487	2,7385	3,0149	3,6218
33	0,1266	0,2554	0,3887	0,5295	0,682	0,8526	1,053	1,3077	1,6924	2,0345	2,4448	2,7333	3,0082	3,6109
34	0,1266	0,2553	0,3886	0,5294	0,6818	0,8523	1,0525	1,307	1,6909	2,0322	2,4411	2,7284	3,002	3,6007
35	0,1266	0,2553	0,3885	0,5292	0,6816	0,852	1,052	1,3062	1,6896	2,0301	2,4377	2,7238	2,9961	3,5911
36	0,1266	0,2552	0,3884	0,5291	0,6814	0,8517	1,0516	1,3055	1,6883	2,0281	2,4345	2,7195	2,9905	3,5821
37	0,1265	0,2552	0,3883	0,5289	0,6812	0,8514	1,0512	1,3049	1,6871	2,0262	2,4314	2,7154	2,9853	3,5737
38	0,1265	0,2551	0,3882	0,5288	0,681	0,8512	1,0508	1,3042	1,686	2,0244	2,4286	2,7116	2,9803	3,5657
39	0,1265	0,2551	0,3882	0,5287	0,6808	0,8509	1,0504	1,3036	1,6849	2,0227	2,4258	2,7079	2,9756	3,5581
40	0,1265	0,255	0,3881	0,5286	0,6807	0,8507	1,05	1,3031	1,6839	2,0211	2,4233	2,7045	2,9712	3,551
41	0,1264	0,255	0,388	0,5285	0,6805	0,8505	1,0497	1,3025	1,6829	2,0195	2,4208	2,7012	2,967	3,5443
42	0,1264	0,255	0,388	0,5284	0,6804	0,8503	1,0494	1,302	1,682	2,0181	2,4185	2,6981	2,963	3,5377
43	0,1264	0,2549	0,3879	0,5283	0,6802	0,8501	1,0491	1,3016	1,6811	2,0167	2,4163	2,6951	2,9592	3,5316
44	0,1264	0,2549	0,3878	0,5282	0,6801	0,8499	1,0488	1,3011	1,6802	2,0154	2,4141	2,6923	2,9555	3,5258
45	0,1264	0,2549	0,3878	0,5281	0,68	0,8497	1,0485	1,3007	1,6794	2,0141	2,4121	2,6896	2,9521	3,5203
46	0,1264	0,2548	0,3877	0,5281	0,6799	0,8495	1,0482	1,3002	1,6787	2,0129	2,4102	2,687	2,9488	3,5149
47	0,1263	0,2548	0,3877	0,528	0,6797	0,8493	1,048	1,2998	1,6779	2,0117	2,4083	2,6846	2,9456	3,5099
48	0,1263	0,2548	0,3876	0,5279	0,6796	0,8492	1,0478	1,2994	1,6772	2,0106	2,4066	2,6822	2,9426	3,505
49	0,1263	0,2547	0,3876	0,5278	0,6795	0,849	1,0475	1,2991	1,6766	2,0096	2,4049	2,68	2,9397	3,5005
50	0,1263	0,2547	0,3875	0,5278	0,6794	0,8489	1,0473	1,2987	1,6759	2,0086	2,4033	2,6778	2,937	3,496
60	0,1262	0,2545	0,3872	0,5272	0,6786	0,8477	1,0455	1,2958	1,6706	2,0003	2,3901	2,6603	2,9146	3,4602
70	0,1261	0,2543	0,3869	0,5268	0,678	0,8468	1,0442	1,2938	1,6669	1,9944	2,3808	2,6479	2,8987	3,435
80	0,1261	0,2542	0,3867	0,5265	0,6776	0,8461	1,0432	1,2922	1,6641	1,9901	2,3739	2,6387	2,887	3,4164
90	0,126	0,2541	0,3866	0,5263	0,6772	0,8456	1,0424	1,291	1,662	1,9867	2,3685	2,6316	2,8779	3,4019
100	0,126	0,254	0,3864	0,5261	0,677	0,8452	1,0418	1,2901	1,6602	1,984	2,3642	2,6259	2,8707	3,3905
110	0,126	0,254	0,3863	0,5259	0,6767	0,8449	1,0413	1,2893	1,6588	1,9818	2,3607	2,6213	2,8648	3,3811
120	0,1259	0,2539	0,3862	0,5258	0,6765	0,8446	1,0409	1,2886	1,6576	1,9799	2,3578	2,6174	2,8599	3,3734
130	0,1259	0,2539	0,3862	0,5257	0,6764	0,8444	1,0406	1,2881	1,6567	1,9784	2,3554	2,6142	2,8557	3,367
140	0,1259	0,2538	0,3861	0,5256	0,6762	0,8442	1,0403	1,2876	1,6558	1,9771	2,3533	2,6114	2,8522	3,3613
infini	0,1257	0,2533	0,3853	0,5244	0,6744	0,8416	1,0364	1,2816	1,6449	<b>1,96</b>	2,3264	2,5759	2,8072	3,2908