



Année Universitaire : 2010-2011



Master Sciences et Techniques : Hydrologie de Surface et Qualité des Eaux

MEMOIRE DE FIN D'ETUDES
Pour l'Obtention du Diplôme de Master Sciences et Techniques

La validation statistique des méthodes appliquées au dosage d'oxygène dissous et la turbidité

Présenté par:

Hind Hassimi

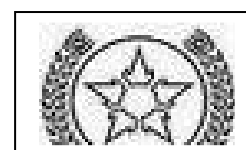
Encadré par:

- **Mr. M. BOUDOU**, OCP, El Jadida
- **Mr. A. LAHRACH**, FST, Fès

Soutenu Le **24** Juin 2011 devant le jury composé de:

- **Mr. A. LAHRACH (FSTF)**
- **Mr. M. KACEM SOUID (FSTF)**
- **Mr. L. BENABIDATE (FSTF)**
- **Mr. M. BOUDOU (OCP)**
- **Mr. M. KEHLAOUI (OCP)**

Stage effectué à : **OCP, Jarf Lasfar, El Jadida**





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

Nom et prénom: Hind Hassimi

Année Universitaire : 2010/2011

Titre: La validation statistique des méthodes appliquées au dosage d'oxygène dissous et la turbidité

Résumé

Toute étude ne peut être efficiente, ni peut forger la personnalité de l'étudiant sans qu'elle soit accompagnée d'un stage pratique qui met en application les théories acquises.

Le stage que j'ai effectué en est une parfaite illustration, puisqu'au bout de 4 mois je me suis totalement intégrée dans l'ambiance du travail, j'ai acquis pas mal de techniques pratiques dans le domaine industriel et j'ai exploité mes connaissances dans le domaine de la chimie et l'assurance qualité acquise au sein de la Faculté des sciences et techniques de Fès.

Le présent rapport synthétise ce travail, qui est effectué dans le cadre d'une mission professionnelle de fin d'études au sein de l'OCP est la validation de la méthode de dosage d'oxygène dissous et la turbidité

Les actions proposées pour améliorer le processus d'analyse a donné des résultats satisfaisants, et a permis d'atteindre des objectifs fixés auparavant.

On a procédé à la validation des différentes méthodes conçues pour le dosage de ces éléments en ayant recours aux moyens statistiques, et en étudiant les critères de performance de chaque méthode

Mots clés: *Eaux, validation, linéarité, fidélité, justesse, tests statistique, turbidité, oxygène dissous, limite de détection, limite de quantification, méthode d'analyse.*



DEDICACES

A mes chers Parents,

Ce que je vous présente n'est autre que le fruit de votre affection, vos sacrifices, votre attention et votre éducation. Veuillez trouver dans cet humble travail l'expression de mon grand amour et ma plus grande reconnaissance.

A mes chers frères,

Je n'aurais espéré avoir meilleure famille que vous. Vous étiez toujours pour moi, une source de bonheur et de sérénité. En guise de mon grand amour, je vous dédie le présent travail.

A, mon marie

Je n'oublierai jamais le soutien et l'aide précieuse que tu m'as apportés. Je te dédie ce travail qui n'a pu être accompli qu'avec tes encouragements et tes conseils.

A toute ma famille Et à tous ceux que j'aime...

Je dédie ce modeste travail



REMERCIEMENTS

C'est avec un réel plaisir que j'exprime ici mes reconnaissances à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à l'élaboration de ce travail.

J'adresse mes très sincères remerciements :

À Monsieur le directeur de MAROC phosphore JORF LASFAR, pour son accueil au sein du site MAROC phosphore JORF LASFAR du groupe OCP.

À Mr H. BOUDOU chef de service de laboratoire central, pour m'avoir permis d'effectuer ce stage au sein de ce service, veuillez croire ma gratitude et ma haute considération.

À Mr Ait jilali parrain de stage et chef de section des eaux et effluents de laboratoire central qui m'a accompagné avec son aide et ses conseils précieuses, les directives et les encouragements qu'elles n'ont cessé de prodiguer tout au long de ce travail,

À Mr A.Lhrech mon encadrant de la FST de FES ces conseils avisés durant ce stage.

À Mr A.FERMAS chef technique du laboratoire qui a suivi de près mon travail, et facilité les tâches pour mener mon stage dans les conditions favorables.

À Mr M.khelaoui pour son assistance et ses recommandations.

Les membres de jury Mr A.Lhrech , Mr L. benaabidate, Mr K. suid ainsi que Mr Boudou et Mr M. Khelaoui d'avoir accepté de juger mon travail.

Je ne serais oublié de remercier toute l'équipe des chimistes qui n'ont épargnés aucun effort pour m'aider durant mes séjours dans le laboratoire.



INTRODUCTION

Toute étude ne peut être efficace, ni peut forger la personnalité de l'étudiant sans qu'elle soit accompagnée d'un stage pratique qui met en application les théories acquises.

Le stage que j'ai effectué en est une parfaite illustration, puisqu'au bout de 4 mois je me suis totalement intégrée dans l'ambiance du travail, j'ai acquis pas mal de techniques pratiques dans le domaine industriel et j'ai exploité mes connaissances dans le domaine de la chimie et l'assurance qualité acquise au sein de la Faculté des sciences et techniques de Fès.

Le présent travail s'inscrit dans le cadre du projet de recherche et développement dans le laboratoire central et dans ce contexte ma mission s'est focalisée sur la recherche dans le domaine d'eau et d'environnement et spécialement la validation statistique des méthodes d'analyses appliquées au dosage de l'oxygène dissous et la turbidité

Vu que la variation de la teneur en oxygène dissous dans les eaux d'alimentation des chaudières influence sur la protection et la durée de vie des chaudières en premier lieu et sur la qualité de la vapeur produite, et vu que la variation de la turbidité influence sur la qualité de filtration des eaux brute

Donc un suivi rigoureux doit accompagner à fur et à mesure ces afin de garantir une alimentation en eau provenant de la station TED de qualité constante et prouver la qualité des traitements destinés à l'élimination de cet élément que ça soit par voie thermique ou chimique.

Le but de ce travail consiste tout d'abord à faire une mise en place des différentes méthodes conçues pour le dosage de l'oxygène dissous et la turbidité ainsi que la validation statistique de ces méthodes et pouvoir faire le choix convenable par apport des preuves statistiques de la méthode la plus convenable qui répond au besoin du client appliquée par le laboratoire centrale

Donc, le rapport que je me propose de présenter ci après, vous permettra dans un premier temps de situer le groupe, son champ d'action et ses composantes, ainsi que la présentation de laboratoire centrale,

Quant à la première partie elle est consacrée à une étude bibliographique sur le sujet à traiter et les notions de base sur la validation.

La deuxième partie traitera dans un premier chapitre la mise en place et la validation de la méthode d'analyses de la turbidité et des différentes méthodes d'analyse de l'oxygène dissous dans l'eau





Chapitre historique du groupe OCP

Les ressources phosphatées que recèle le sous-sol marocain représentent les trois quarts des réserves mondiales. L'exploitation de cette richesse a fait du Maroc le premier pays exportateur, environ 31% des livraisons mondiales, et le troisième producteur mondial des phosphates et de leurs dérivés avec une capacité de 30 millions de tonnes par an.

Pour l'exploitation de cet énorme potentiel, le Maroc a créé en 1920 l'Office Chérifien des Phosphates (OCP) qui est une entreprise publique à caractère industriel et commercial.

L'OCP, ainsi dispose du monopole de l'extraction, du traitement, de la valorisation et de la commercialisation des phosphates ainsi que de leurs dérivés.

Bien qu'a été limité au départ ses activités à l'extraction et à la commercialisation du minerai, l'OCP a élargi, dès 1965, son domaine d'action par la construction à Safi du complexe Maroc-Chimie pour la valorisation des phosphates par la production de l'acide phosphorique et des engrais. L'OCP a ensuite consolidé cette tendance au début des années 70 par l'élargissement du complexe industriel de Safi par la construction des usines Maroc-Phosphore I et II, ce qui porta la capacité annuelle de production d'acide phosphorique à près de 1.5 millions de tonnes d'anhydride phosphorique (P_2O_5), soit douze fois la capacité installée à Maroc-Chimie en 1965. Le leadership de l'OCP en matière de valorisation des phosphates se renforçât en 1986 par l'édification d'un nouveau pôle industriel à Jorf Lasfar par la construction de Maroc Phosphore III et IV à Jorf Lasfar. Des partenariats internationaux ont par ailleurs permis à l'OCP d'étendre ses activités au-delà des frontières nationales ainsi que de renforcer son potentiel de valorisation par la production d'acide phosphorique purifier.

Complexe industriel Jorf Lasfar :

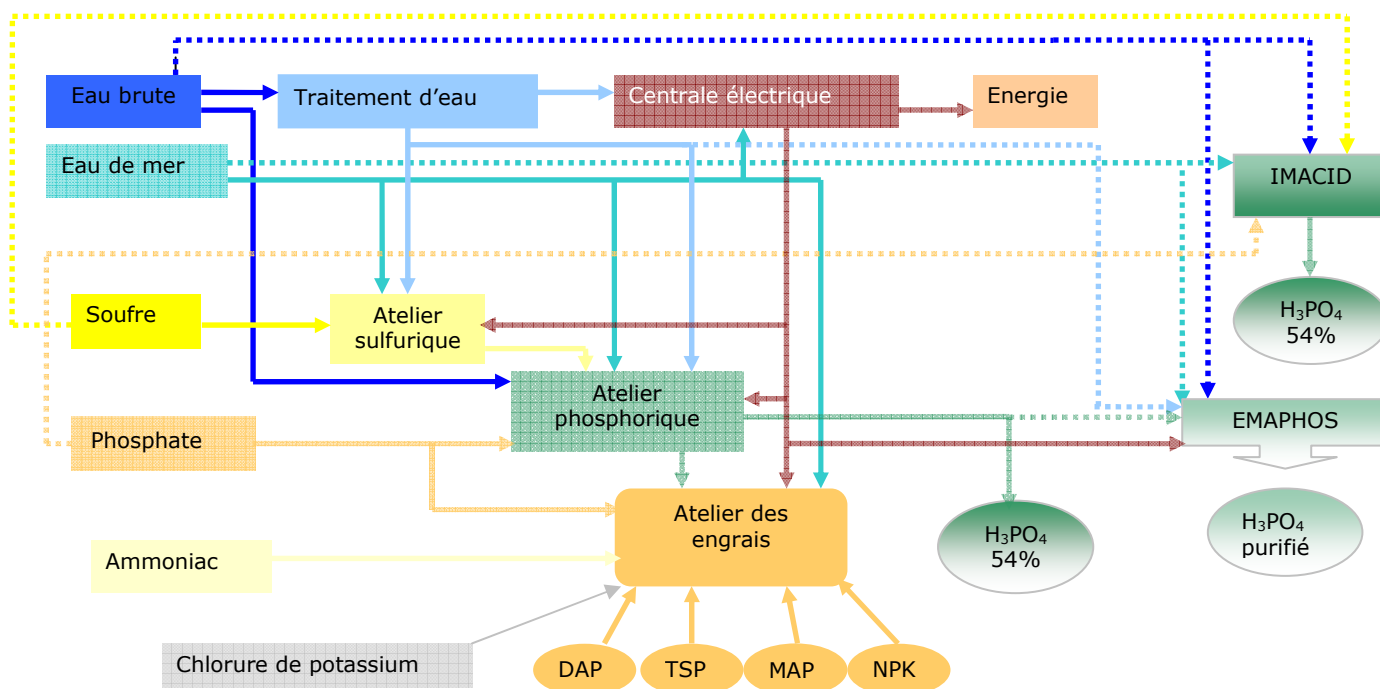


Figure 1: **Diagramme bloc de l'ensemble industriel de Jorf Lasfar**

Poussé par le souci de décentralisation d'une part, et de subvention aux besoins du marché mondial en produits phosphatés d'autre part, le groupe OCP a installé un complexe chimique à Jorf Lasfar, pour traiter les phosphates en provenance de Khouribga.

Cet ensemble s'étale sur une superficie d'environ 1700 ha et permet de produire annuellement environ deux millions de tonnes de P_2O_5 sous formes d'acide phosphorique, nécessitant la transformation d'environ :

- ❖ 7.7 Millions de tonnes des phosphates extraits de Khouribga.
- ❖ 2 Millions de tonnes de soufre.
- ❖ 0.5 Million de tonnes d'ammoniac.

Une partie de cette production est transformée localement en engrais DAP, MAP, NPK et TSP, soit environ 1.8 millions de tonnes équivalent DAP et en acide phosphorique purifié, soit 0.12 million de tonne de P_2O_5 par an. L'autre partie est exportée en tant qu'acide phosphorique marchand.

Le complexe industriel du groupe OCP à Jorf Lasfar comporte :

- ❖ les unités de production d'acide phosphorique et d'engrais Maroc Phosphore III et IV qui ont démarré en 1986 et qui appartiennent totalement à l'OCP.
- ❖ L'unité de production d'acide phosphorique purifié Euro Maroc Phosphore (EMAPHOS), en partenariat avec le groupe Belge Prayon (40%) et le groupe allemand CF Budenheim (20%), qui a démarré en 1998.
- ❖ L'unité de production d'acide phosphorique Indo Maroc Phosphore (IMACID), en partenariat avec le groupe Indien Birla (50%), qui a démarré en 1999.
- ❖ L'unité de production d'acide phosphorique Pakistan Maroc Phosphore (PAKPHOS), en partenariat avec le groupe Pakistanais Fauji, qui a démarré en avril 2008.



- ❖ L'unité de production d'acide phosphorique et d'engrais BUNGE Maroc Phosphore (BUNGE), en partenariat avec le groupe BUNGE Fertilizantes du Brésil, qui a démarré en 2009.

L'installation du complexe de Jorf Lasfar a permis le développement d'une infrastructure moderne et diversifiée (ONCF, ONE, ONEP, ODEP, etc.).

1. Domaine d'activité

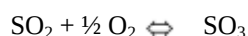
a. Production d'acide sulfurique

L'acide sulfurique est un mélange de trioxyde de soufre et de l'eau, C'est un liquide lourd, huileux, corrosif et miscible dans l'eau.

Il est utilisé par les industries chimiques comme agent d'attaque des phosphates minéraux au cours de la fabrication d'acide phosphorique. Le reste, en moindre quantité, sert à la fabrication des engrais azotés.

La fabrication de l'acide sulfurique comporte les principales étapes suivantes :

- ❖ Combustion du soufre et obtention de SO_2 La combustion: $\text{S} + \text{O}_2 \rightarrow \text{SO}_2$
- ❖ Transformation de l'anhydride sulfureux (SO_2) en anhydride sulfurique (SO_3).



- ❖ Absorption de SO_3 par l'eau



- ❖ Former l'acide sulfurique.

b. Production d'acide phosphorique

Procédé par voie thermique dans lequel L'acide phosphorique est produit à partir du phosphate, il consiste à oxyder le phosphate préparé au four électrique pour obtenir l'oxyde P_2O_5 qu'est ensuite hydraté en acide en acide phosphorique.

Procédé par voie humide qui consiste à attaquer directement le phosphate minéral broyé par l'acide sulfurique avec formation de l'acide phosphorique et de sulfate de calcium qui précipite. Les opérations générales de ce procédé qui est le plus utilisable pour produire H_3PO_4 existent à l'atelier phosphorique du complexe industriel de Jorf Lasfar qui comprend :

- ❖ 8 unités de broyage de phosphate ;
- ❖ 8 unités de production d'acide phosphorique dont 3 fonctionnent selon le procédé Rhône-Poulenc (France) et 5 selon le procédé Jorf (OCP) ;
- ❖ 20 échelons de concentration ;

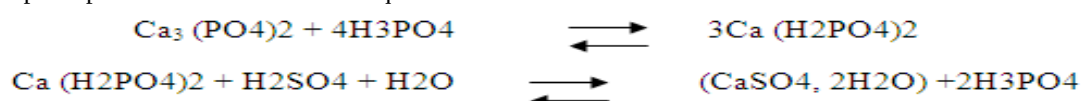


- ❖ 1 unité de traitement d'acide phosphorique ;
- ❖ 1 unité de prétraitement d'acide phosphorique ;
- ❖ Décanteurs, et bacs de stockage.

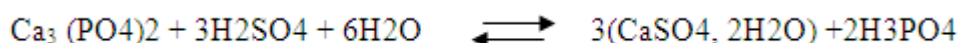
Les cinq principales phases de fabrication comprennent :

- ❖ Broyage du phosphate brut : Le broyage du phosphate brut a pour but d'augmenter la surface d'attaque du minerai par l'acide sulfurique.
- ❖ Attaque du phosphate broyé par l'acide sulfurique : Le phosphate broyé est attaqué par l'acide sulfurique concentré à 82% et l'acide phosphorique moyen (18 à 22% de P_2O_5) en milieux aqueux. Le mélange donne une bouillie.

Les principales réactions de cette attaque sont :



La somme de ces deux réactions est une réaction exothermique qui se présente comme suit:



Dans le cas des phosphates riches en CaCO_3 , il y a une réaction secondaire de décomposition du carbonate avec formation de sulfate et de gaz carbonique



La présence de matière organique dans le phosphate, cause la formation de la mousse lors de la libération du CO_2

- ❖ Filtration de la bouillie phosphorique : La filtration de cette bouillie consiste à séparer l'acide phosphorique 30% en P_2O_5 du phosphogypse via un filtre rotatif. Le produit est ensuite stocké dans des bacs de décantation.
- ❖ La concentration : La fonction de la concentration de l'acide phosphorique est de permettre l'évaporation de l'eau pour obtenir un acide titrant 54% en P_2O_5 .
- ❖ Clarification de l'acide phosphorique concentré

c. Production des engrais

Les engrais sont des produits azotés utilisés dans le domaine agricole comme produit de base pour enrichir le sol et donner aux plantes leur besoin en azote, potassium, phosphate et autres éléments nécessaires pour leur croissance. Ils occupent une très grande partie dans l'industrie mondiale et valeur importante dans le développement agricole.

Le pôle chimie du groupe OCP produit les types d'engrais suivant :

- ❖ **Triple super phosphate (TSP)** : Engrais simple à un seul élément fertilisant (phosphate). La fabrication du TSP est basée sur la réaction du phosphate broyé avec l'acide phosphorique à 42%. L'attaque est ensuite complétée par un séchage progressif de la bouillie. Après granulation, le produit subit une sélection par des tamis vibrant.



- ❖ **Amono-sulfo-phosphorique (ASP), mono-ammonium phosphate (MAP) et di-ammoniac phosphate (DAP) :** Engrais binaires à deux éléments fertilisants (phosphore et azote). On procède par une neutralisation partielle d'un mélange d'acide sulfurique et d'acide phosphorique avec l'ammoniac.
- ❖ **NPK :** Engrais complexe qui renferme les trois éléments fertilisants nutritifs primaires. Il est directement désigné par son pourcentage en azote, en phosphate sous forme de P_2O_5 et potassium sous forme de K_2O .

d. Production d'électricité

Au cours de la fabrication d'acide sulfurique, la réaction exothermique de combustion de soufre, libère une grande quantité d'énergie, cette énergie est utilisée pour produire de la vapeur d'eau qui sert à actionner les turbosoufflantes des ateliers sulfurique et les alternateurs de la centrale thermique (production d'électricité).

2. Présentation du Laboratoire Central et Organisation

Il s'agit d'un service rattaché à la direction logistique et ressources de Maroc Phosphore III et IV de Jorf Lasfar. Il a pour mission générale de contribuer à la réalisation, au moindre coût, des objectifs de la direction par les prestations fournies dans le domaine de la qualité des produits et de l'environnement.

La personne morale, juridiquement responsable du laboratoire central est la Société Maroc Phosphore ; filiale du Groupe OCP.

Le service Laboratoire Central a pour mission principale, le suivi et le contrôle de la qualité des matières premières, des produits intermédiaires et des produits finis du pôle chimie Jorf Lasfar ainsi que les effluents gazeux, liquides et solides.

Il dispose des cellules suivantes :

- ❖ Une cellule technique composée des sections techniques.
- ❖ Une cellule de gestion.
- ❖ Une cellule métrologique.
- ❖ Une cellule de coordination du système de management de l'environnement.

a. Cellule technique

Elle comprend les sections techniques qui ont pour mission d'effectuer, pour le compte de différents ateliers de Maroc Phosphore Jorf Lasfar, IMACID et EMAPHOS, des analyses chimiques, physiques, granulométriques et environnementales.

❖ Section « phosphorique » et la section « phosphates et engrais »

Ces sections réalisent les analyses physico-chimiques des phosphates, des acides phosphoriques et des engrais nécessaires pour le bon fonctionnement des ateliers phosphoriques et des engrais de Maroc phosphore Jorf Lasfar et de l'atelier phosphorique d'IMACID, ainsi que les analyses granulométriques des phosphates et des engrais. Ces deux sections réalisent également toutes les analyses de l'acide phosphorique et des engrais exportés.

❖ Section « fusion, utilités et sulfurique »

Cette section a la charge de réaliser les analyses nécessaires aux ateliers sulfuriques, centrales et traitement des eaux de Maroc phosphore Jorf Lasfar et d'IMACID. Les échantillons analysés peuvent être soit de l'acide



sulfurique, du soufre et des eaux des ateliers sulfuriques, de traitement des eaux soit des condensats de la centrale thermique.

❖ **Section « analyses environnementales »**

En outre, cette section assure le suivi des émissions gazeuses et des rejets liquides et solides de tout l'ensemble industriel de Jorf Lasfar.

❖ **Section « prétraitement et EMAPHOS »**

Cette section réalise le contrôle et le suivi des produits de l'unité de prétraitement et de l'usine d'EMAPHOS. Elle effectue des analyses physico-chimiques et granulométriques de ces ateliers.

Par ailleurs, pour chaque section technique, on effectue :

- ↳ la réception des échantillons,
- ↳ la préparation des échantillons
- ↳ la préparation des réactifs et des étalons
- ↳ la granulométrie pour les phosphates et les engrais

Les prestations effectuées par le laboratoire central sont réalisées pour des clients internes, qui sont les différents ateliers et services du pôle chimie.

Parfois, le laboratoire central effectue des prestations pour des clients externes soit du groupe OCP ou autre.

Différents équipements sont ainsi utilisés pour la réalisation de ces analyses à savoir :

- les spectromètres à plasma (ICP)
- les spectrophotomètres d'absorption atomique
- les analyseurs automatiques du P_2O_5 et du carbone organique
- les spectrophotomètres UV visible
- les pH-mètres, les conductimètres, les ionomètres, les potentio-graphes, les densimètres automatiques, les turbidimètres, etc.
- les balances, les étuves, les fours, les plaques chauffantes, etc.

b. Cellule de gestion

Elle est chargée :

- de l'élaboration des budgets d'investissement
- de l'élaboration des cahiers de charges de matériels
- de la réception de matériels
- du suivi et la gestion de matériel reçu.
- de l'élaboration des expressions des besoins pour l'approvisionnement en produits consommables,
- de la réception de produits chimiques et matériels consommables,
- du suivi et la gestion de matériel consommable reçu.
- l'élaboration et le suivi des besoins en personnel en coordination avec le service gestion du personnel du PCJ.
- l'expression des besoins en formation, en coordination avec le responsable technique du laboratoire ;
- le suivi des mouvements du personnel (planning des congés, pointage, absence....)

c. Cellule de métrologie

Elle est assurée par le responsable de métrologie, qui est responsable du suivi métrologique en collaboration avec le correspondant de métrologie.



d. Cellule de coordination du SME

Elle est assurée par le représentant de la direction du système de management de l'environnement (SME) qui est responsable de la maîtrise et du suivi des aspects environnementaux au sein du laboratoire central conformément aux exigences du référentiel ISO14001. La coordination de cette cellule est assurée par le coordinateur du SME au sein du laboratoire.

Les analyses environnementales sont assurées par la cellule technique, qui transmet les résultats à la cellule de coordination du SME. Cette dernière se charge de leur diffusion auprès des concernés.

Chapitre II : Problématiques et Généralités

Vu que la variation de la teneur en oxygène dissous dans les eaux d'alimentation des chaudières influence sur la protection et la durée de vie des chaudières en premier lieu et sur la qualité de la vapeur produite et,

Vu que la variation de la turbidité influence sur la qualité des eaux brutes et en premiers lieu sur la qualité de filtration les résines et les filtres.

Donc un suivi rigoureux doit accompagner à fur et à mesure cette variation afin de garantir et prouver la qualité des traitements destinés à l'élimination de ces éléments que ça soit par voie thermique ou chimique.

Le but de ce travail consiste en 1^{er} lieu à faire une mise en place des différentes méthodes conçus pour le dosage de l'oxygène dissous et la turbidité ainsi que la validation statistique de ces méthodes appliquée par le laboratoire centrale qui répond au besoin de ces clients.

1. Réseau d'eau brute :

L'office national des eaux potables « ONEP » alimente le service TED par l'eau brute avec un débit de 2000 à 3000 m³/h m³,

- ✓ La distribution vers l'atelier H₂SO₄ et centrales
- ✓ L'alimentation des chaînes de filtration
- ✓ Maintenance de la pression dans le réseau incendie.

Le traitement d'eau brute est destiné à éliminer les matières en suspension et les matières organiques, il consiste en une double filtration sur des matériaux granuleux (sable -anthracite) et sur charbon actif.

a. Réseau de filtration :

Cette station comprend quatre chaînes de filtration, chacune d'elle comprend : un filtre à sable et un filtre à charbon actif

L'eau filtrée est stockée dans un bac de 1000m³

↳ Filtration:

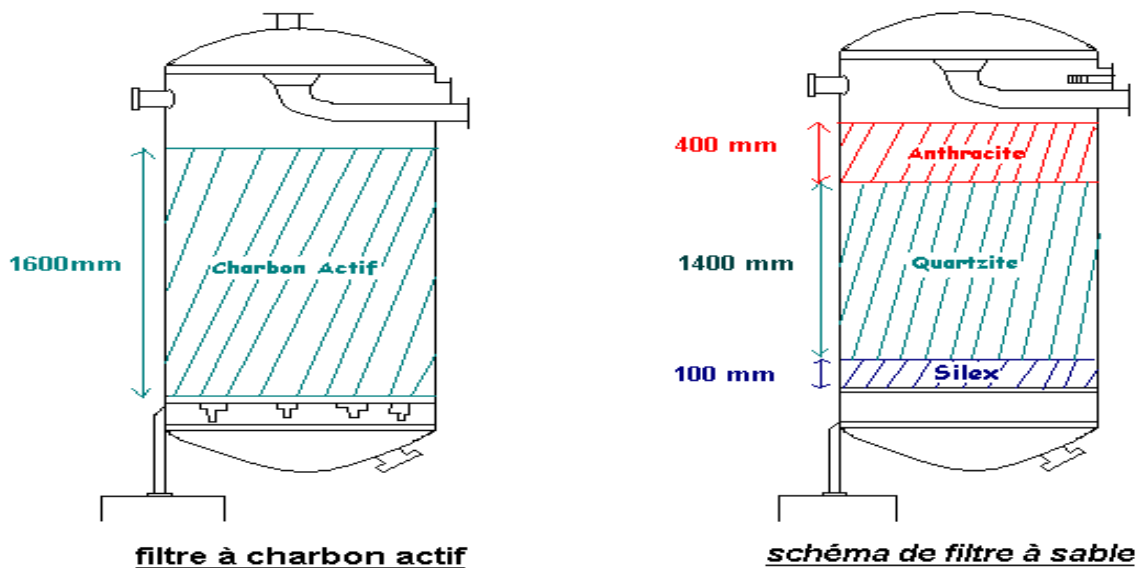


Figure 2 : chaine de filtration

↳ Lavage des filtres :



- ❖ **Filtre à sable** : subit un lavage à contre-courant afin de permettre l'évacuation des matières en suspension après 23h de production durant une heure de temps.
- ❖ **Filtre à charbon actif** : C'est une opération qui peut s'effectuer juste après la remise en production d'un filtre par ouverture des vannes, le débit de dé tassage sera réglé par un orifice calibré à section variable, le lavage se fait par un traitement par vapeur chaque 15 jours afin de tuer les microbes et les porosités, le dé tassage s'effectue périodiquement par un contre-courant d'eau filtrée à un débit nominal.

Le volume des effluents rejetés après lavage des filtres est de l'ordre de

- 74 m³ pour les filtres à sable
- 17 m³ pour les filtres à Charbon Actif

b .Réseau de désilicication :

L'installation de traitement des eaux douces à MP III et IV permet de produire l'eau desiliciée nécessaire pour l'alimentation des ateliers sulfurique, EMAPHS, la centrale thermique et les unités de production d'acide phosphorique nord et sud. La dureté de l'eau est principalement causée par la présence de certains sels, principalement les ions Calcium (Ca²⁺), Magnésium (Mg²⁺) et Bicarbonate (HCO₃⁻) dans l'eau. Ces ions ou minéraux engendrent des problèmes sérieux d'entartrage, de primage ou de corrosion. Chaque chaîne de desilicication comprend un échangeur cationique, un dégazeur et un échangeur anionique

Les critères de demande de régénération des résines seront le volume passé ou le défaut qualité de l'eau en sortie des chaînes vis-à-vis de la conductivité et de la teneur en silice, le nettoyage des résines se fait périodiquement.

Le volume passé sera calculé selon le TAF mesuré à la sortie de l'échangeur cationique

$$V \text{ à traiter} = 1443 * 53.4 / \text{TAF } (^{\circ}\text{F})$$

Après la saturation des résines, on pratique une régénération au début des cycles de production

- Les résines cationiques sont régénérées par H₂SO₄
- Les résines anioniques sont régénérées par Na OH

↳ La régénération des résines :

Après un cycle de production, la résine est saturée par les ions retenus et perd sa capacité d'échange. La saturation de la résine est mise en évidence par une augmentation de la conductivité de l'eau produite, une chute éventuelle de pH ou par la présence de traces de silice à la sortie, cette régénération se fait avec l'acide sulfurique à différentes concentrations pour la résine cationique et avec de la soude caustique pour la résine anionique.

2. Généralités sur les chaudières :

L'eau absorbe plus de chaleur pour une augmentation de température donnée que tous les autres substances inorganiques courantes. Elle augmente 1600 fois en s'évaporant pour former de la vapeur à pression atmosphérique. La vapeur est capable de transporter une grande quantité de chaleur. Ces propriétés uniques de l'eau la rendent idéale pour les procédés de chauffe et de génération de puissance.

Toutes les eaux naturelles contiennent des quantités variées de matière dissoute et suspendue et de gaz dissous, la quantité en minéraux dissous dans l'eau varie entre 0 et 30 mg/l dans l'eau de mer et entre 0.005 et 1 mg/l dans les eaux douces d'approvisionnement. Depuis que les impuretés de l'eau causent des problèmes dans les chaudières, une grande attention doit être portée sur la qualité d'eau.

Le traitement et le conditionnement de l'eau d'alimentation de chaudière doit satisfaire trois objectifs principaux:

- L'échange continu de chaleur
- La protection à la corrosion



- La production de haute qualité de vapeur
- **Réducteur d'oxygène:** sulfite de sodium, tanins, hydrazine, dérivés d'hydroquinone, dérivés d'hydroxylamine, dérivés d'acide ascorbique, etc. Ces réducteurs, catalysés ou non, réduit les oxydes et l'oxygène dissous. Passive aussi les surfaces des métaux. Le choix du produit et la dose requise dépendra de la manière dont le dégazeur thermique est utilisé.

a. La corrosion des chaudières

La corrosion est le retour d'un métal à sa forme de minerai. Le fer, par exemple, retourne sous forme d'oxyde de fer sous l'effet de la corrosion. Cependant, le procédé de corrosion est une réaction électrochimique complexe et prend diverses formes. La corrosion peut produire une attaque générale sur une large surface ou peut résulter en une attaque très localisée. La corrosion est un problème pertinent causée par l'eau dans

La corrosion est causée par la combinaison de couche d'oxyde et d'une oxydation continue transportée par l'oxygène

Les techniques pour lutter contre la corrosion varient selon le type de corrosion rencontré. Les principales méthodes sont le maintien d'un pH adéquat, le contrôle de l'oxygène et des dépôts, et la réduction des contraintes grâce au design et à la condition de service

La protection d'acier dans un système de chaudière dépend de la température, du pH, et de la teneur en oxygène. Généralement, des températures plus élevées, des niveaux hauts ou bas de pH et de fortes concentrations en oxygène augmentent le taux de corrosion de l'acier. Les facteurs mécaniques et opérationnels comme les vitesses, les efforts sur les métaux et la sévérité de service peuvent fortement influencer les taux de corrosion. Les systèmes varient suivant la corrosion et devraient être évalués individuellement.

b. L'attaque de l'oxygène

Sans une désaération mécanique et chimique adaptée, l'oxygène de l'eau d'alimentation entre dans la chaudière. La plupart est dégagée avec la vapeur; les restes peuvent attaquer le métal des chaudières. L'oxygène de l'eau entraîne une corrosion par piqûre qui est très sévère du fait de son aspect localisé. L'eau contenant de l'ammoniacale, particulièrement en présence d'oxygène, attaque aisément le cuivre et les alliages de cuivre. Le résultat de cette corrosion conduit à des dépôts sur la surface de transfère de chaleur de la chaudière et réduit ainsi son efficacité et sa fiabilité.

L'oxygène est très corrosif quand il est présent dans de l'eau chaude. Aussi des petites concentrations peuvent provoquer de sérieux problèmes: l'oxyde de fer généré par la corrosion peut produire des dépôts de fer dans la chaudière. La corrosion par oxygène peut être très localisée ou peut couvrir un espace étendu. L'attaque par oxygène est un procédé électrochimique qui peut être décrit par les réactions suivantes:

Anode: $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$

Cathode: $\frac{1}{2} \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow 2 \text{OH}^-$

Réaction Totale: $\text{Fe} + \frac{1}{2} \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_2$

Dans cette réaction, une augmentation de la température fournit assez d'énergie pour accélérer les réactions à la surface du métal, entraînant une corrosion rapide et importante.

Le niveau acceptable d'oxygène dissous pour tous les systèmes dépend de nombreux facteurs, tels que la température de l'eau d'alimentation, le pH, le débit, la teneur en solides dissous, et les conditions métallurgiques et physiques du système. En général, la valeur limite en oxygène dans l'eau d'appoint peut être fixée à 0.10 mg/kg



Pour une protection complète contre la corrosion par l'oxygène, un réducteur chimique est requis suite à une désaération mécanique. Les contacteurs à membranes sont aussi une possibilité.

Généralités sur la validation statistique d'une Méthode d'analyse :

Avant d'aborder les exigences de la validation des méthodes d'analyse on va définir quelques termes qu'on va utiliser dans cette étude selon les normes connues à l'échelle Internationale.

1 .Définitions :

a. Validation :

La validation est la confirmation par examen et l'apport de preuves objectives du fait que les prescriptions particulières en vue d'une utilisation prévue déterminée sont remplies.

Selon la Norme Afnor V03-100 le processus de la validation est défini comme « ***l'action de confirmer par examen et apport de preuves tangibles obtenues par des études statistiques intra et/ou inter laboratoires que les exigences particulières pour un usage spécifique prévu de la méthode d'analyse sont satisfaites*** ».

Validation d'une méthode d'analyse :

La validation d'une méthode d'analyse est une procédure permettant d'établir, par des études expérimentales, que les critères de performance la méthode satisfont aux exigences prévues par les applications analytiques de la méthode.

b. Intérêt de la validation dans un laboratoire d'analyse :

Le laboratoire doit valider les méthodes non normalisées, les méthodes conçues/développées par le laboratoire, les méthodes normalisées employées en dehors de leur domaine d'application prévu, ainsi que les amplifications ou modifications de méthodes normalisées, afin de confirmer que les méthodes sont aptes à l'emploi prévu. La validation doit être aussi étendue que l'impose la réponse aux besoins pour l'application ou le domaine d'application donné. Le laboratoire doit consigner les résultats obtenus, le mode opératoire utilisé pour la validation, ainsi qu'une déclaration sur l'aptitude de la méthode à l'emploi prévu.

Il convient d'employer l'une ou une combinaison des techniques suivantes pour déterminer la performance d'une méthode:

- ❖ Etalonnage à l'aide d'étalons de référence ou de matériaux de référence;
- ❖ Comparaison des résultats obtenus avec d'autres méthodes;
- ❖ Comparaisons entre laboratoires;
- ❖ Evaluation systématique des facteurs influençant le résultat;



L'évaluation de l'incertitude des résultats sur la base d'une connaissance scientifique des principes théoriques de la méthode et d'une expérience pratique.

Le laboratoire doit valider les méthodes non normalisées afin de confirmer que les méthodes sont aptes à l'emploi prévu.

Pour déterminer la performance d'une méthode, il convient d'employer l'une ou une combinaison des techniques suivantes :

Etalonnage à l'aide d'étalons de référence ou de matériaux de référence.

Comparaison des résultats obtenus avec d'autre méthode.

Comparaison entre laboratoires.

Evaluation systématique des facteurs influençant le résultat.

Concrètement, la validation va se solder par la préparation d'un dossier qui contiendra deux types d'information :

_ Une description écrite des moyens (appareils et réactifs) et du mode opératoire à mettre en œuvre pour appliquer la méthode d'analyse.

_ Des résultats numériques d'un ensemble d'expériences et de calculs statistiques qui serviront à établir que ces moyens et ce mode opératoire sont efficaces.

c. Cycle de vie d'une méthode d'analyse

Comme tout procédé de production, les méthodes d'analyse naissent, évoluent et meurent.

Pour clairement comprendre le rôle et la place de la validation dans la vie d'une méthode d'analyse, il est intéressant de décrire son cycle de vie depuis le moment où elle est choisie jusqu'au moment où on l'abandonne.

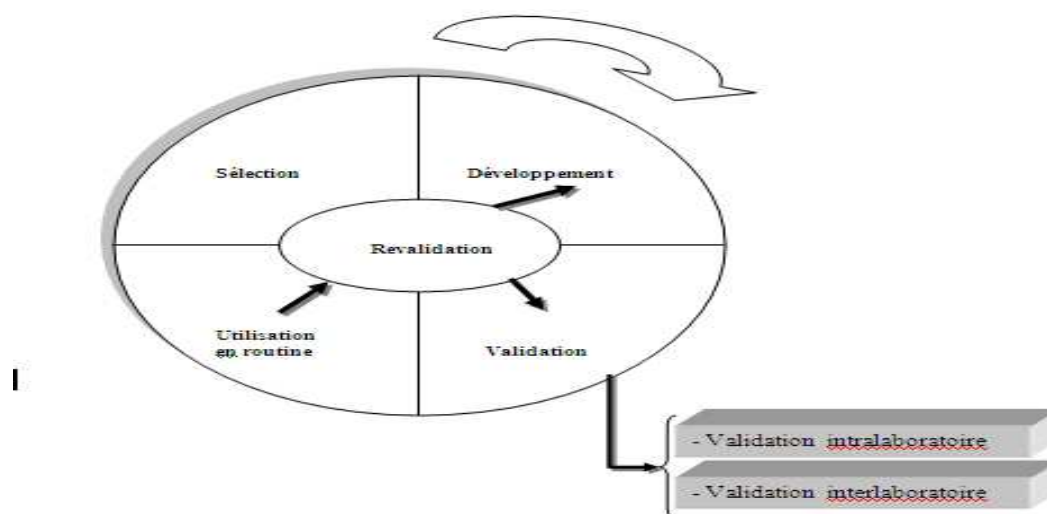


Figure 3 :Schéma de Cycle de vie d'une méthode d'analyse

d. La sélection de la méthode :

Elle permet de choisir parmi toutes les méthodes physico-chimiques connues par le laboratoire, celle qui doit permettre de déterminer un ou plusieurs analystes représentatifs du problème analytique à traiter.

L'introduction de méthodes d'analyse et d'essais développés par le laboratoire à son propre usage doit être une activité planifiée et doit être confiée à du personnel qualifié, doté de ressources adéquates.

e. Le développement de la méthode :

C'est la mise au point du mode opératoire et l'adaptation de la méthode aux conditions pratiques où elle va être utilisée et en particulier, il faut préciser le domaine d'application de la méthode, c'est-à-dire l'ensemble des matrices auxquelles elle s'applique ainsi que la gamme de concentrations utilisables.

Lorsque cette mise au point est terminée, on dispose alors de ce que l'on appelle dans le cadre BPL un mode opératoire normalisé

f. La validation :

Il existe deux types de validation

Validation intra laboratoire : elle est universelle et obligatoire pour toutes les méthodes

Validation inter laboratoire : n'intéresse que les méthodes qui seront utilisées par plusieurs laboratoires.

g. Utilisation en routine :

Le cycle de vie se poursuit, si la validation se révèle conforme.

Au bout d'un certain temps la méthode peut être amenée à abandonner et à entamer un autre cycle. Dans d'autre cas, une simple revalidation peut régénérer le cycle de vie d'une méthode d'analyse.

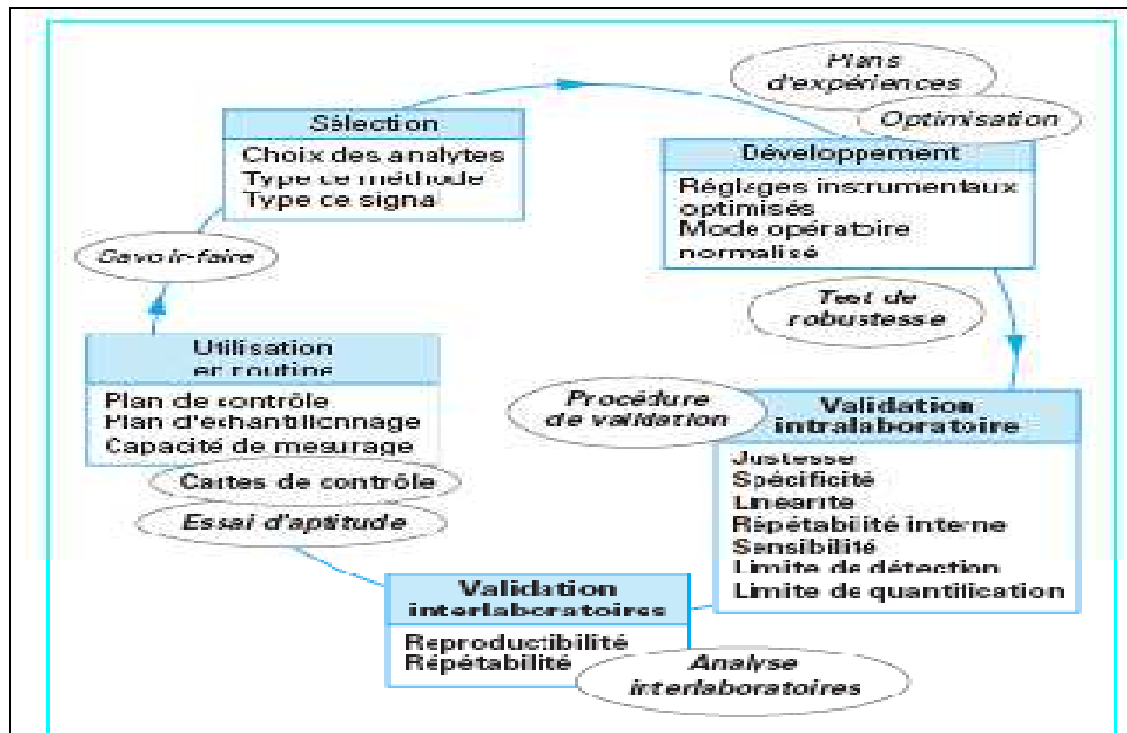


Figure 4 : Schéma des Critères et procédures de validation liés au cycle de vie d'une méthode d'analyse

2- Définitions des critères de la validation :

Les critères de la validation sont :

Domaine d'application- Linéarité - sensibilité - limite de détection – limite de quantification- justesse- fidélité.



a. Validation intra-laboratoire d'une méthode d'analyse. (AFNOR V 03 -110)

Action de soumettre une méthode d'analyse à une étude statistique intra laboratoire, fondée sur un protocole normalisé et/ou reconnu, et apportant la preuve que dans son domaine d'application, la méthode d'analyse satisfait les critères de performances préétablis.

b. Domaine d'application d'une méthode. (Réf. WELAC Guide Eurachem N°1-1993).

Pour une analyse quantitative, le domaine d'application d'une méthode est déterminé en examinant des échantillons avec des concentrations de substances différentes et en déterminant l'intervalle de concentration pour lequel la fidélité et la justesse peuvent être atteintes.

c. Linéarité : (NF V 03-110).

Capacité d'une méthode d'analyse, à l'intérieur d'un certain intervalle, à fournir une réponse instrumentale ou des résultats proportionnels à la quantité en analyte à doser dans l'échantillon pour un laboratoire, cette proportionnalité s'exprime au travers d'une expression mathématique définie à priori.

Les limites de linéarité sont les limites expérimentales de concentrations entre lesquelles un modèle d'étalonnage linéaire peut être appliqué avec un niveau de confiance connu (généralement pris égal à (5%).

d. La justesse : (NF ISO 5725-1).

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

- ❖ La mesure de la justesse est généralement exprimée en termes de biais.
- ❖ La justesse a été également appelée « exactitude de la moyenne » cet usage n'est pas recommandé.

$$\text{JUSTESSE (\%)} = 100 - (\text{ERREUR RELATIVE \%})$$
$$\text{Et } \text{ERREUR RELATIVE \%} = \frac{V_0 - V_S}{V_S} \times 100$$

e. La fidélité. (NF ISO 5725-1)

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

- ❖ La fidélité dépend uniquement de la distribution des erreurs aléatoires et n'a aucune relation avec la valeur vraie ou spécifiée.
- ❖ La mesure de fidélité est exprimée en termes d'infidélité et est calculée à partir de l'écart type des résultats d'essai. Une fidélité moindre est reflétée par un plus grand écart type.
- ❖ Le terme « Résultats d'essai indépendants » signifie des résultats obtenus d'une façon non influencée par un résultat précédent sur le même matériau d'essai ou similaire. Les mesures quantitatives de la fidélité dépendent de façon critique des conditions stipulées. Les conditions de répétabilité sont des ensembles particuliers de conditions extrêmes.

➤ **La répétabilité : (NF ISO 5725-1)**



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

➤ **La reproductibilité : (NF ISO 5725-1)**

Conditions où les résultats d'essai sont obtenus par la même méthode sur des individus d'essais identiques dans différents laboratoires, avec différents opérateurs, utilisant des équipements différents.

f. Les cartes de contrôle

Les cartes de contrôle sont des outils utilisés pour contrôler la stabilité d'une méthode d'analyse dans le temps. Ce ne sont donc pas des outils de validation mais des outils de contrôle de la qualité.

Elles sont conceptuellement simples : un matériau étalon, dont on a déni la teneur moyenne, est analysé régulièrement et les réponses obtenues sont reportées, dans l'ordre chronologique sur un graphique. Si la carte montre qu'il y a des variations autres que celles liées au hasard, autour de la valeur moyenne, on peut supposer que le système de mesure est perturbé. Pour faciliter cette prise de décision, des limites de contrôle sont dessinées de chaque côté de la valeur attendue. Il faut que les réponses restent entre ces limites. En complément, on dénie les règles qui permettent de décider si la répartition n'est plus aléatoire et les actions correctrices à entreprendre pour revenir à une situation normale.

Initialement, les cartes de contrôle ont été proposées vers 1920 par Shewart pour le contrôle des processus industriels de fabrication. Le point de départ de ces travaux consiste à supposer qu'un système de mesure est stable s'il ne présente que des variations aléatoires autour d'une valeur de référence et que l'amplitude de ces variations, mesurées en nombre d'écarts-types, reste entre des limites fixées. On dit alors qu'il est sous contrôle statistique.

La théorie sous-jacente aux cartes de contrôle est que les mesures obtenues sous maîtrise statistique doivent se répartir selon la loi normale. Celles qui sont en dehors des limites de contrôle sont des mesures qui ont une très faible probabilité d'existence et sont équivalentes à des données aberrantes.

D'un point de vue pratique, on prend comme valeur cible la moyenne arithmétique du matériau de référence, calculée sur un grand nombre de répétitions. On peut aussi utiliser un matériau ayant servi dans un essai d'aptitude. Les limites de contrôle supérieur et inférieur (LCS et LCI) vont être calculées de façon différente si chaque point est obtenu à l'aide d'une seule mesure ou de m répétitions. En effet, il est souvent conseillé d'utiliser un contrôle basé sur des mesures répétées, plutôt que sur des mesures isolées.

3- Importance des Essais interlaboratoires dans la validation :

Lorsque toutes les mesures nécessaires ont été prises dans un laboratoire pour poser les fondations d'un bon contrôle de qualité, il doit alors démontrer la justesse de ces mesures en participant à des essais inter laboratoires. Ces essais sont très utiles pour détecter les erreurs systématiques.

En général, en plus des erreurs dues à l'échantillonnage, d'autres sources d'erreurs peuvent être détectées dans tout type d'analyses comme :

Le prétraitement de l'échantillon (extraction, séparation)

La détection finale (interférences spectrales recouvrement des pics, correction de bruit de fond)



Chapitre III: application de protocole de validation

A/ Validation statistique de la méthode d'analyse de la turbidité dans les eaux brutes

La turbidité de l'eau est causée par des matières en suspension composées d'argile, de limon, de particules organiques, de plancton et de divers autres organismes microscopiques.

1. domaine d application

Cette méthode est utilisée pour la détermination de la turbidité dans les eaux souterraines, les eaux usées, les eaux de surface et l'eau potable.

Le domaine d'application se situe entre 0,1 et 1 000 unités de turbidité néphélométrique (UTN) mais peut être prolongé jusqu'à 7 500 UTN en modifiant l'étalonnage.

2. principe et théorie

La méthode néphélométrie est basée sur la comparaison de l'intensité de la lumière diffractée (effet Tyndall) par l'échantillon à celle d'un étalon de référence dans les mêmes conditions de longueur d'onde et angle entre rayon incident et diffracté. L'intensité de la lumière diffractée, à condition que les particules en suspension ne soient pas absorbantes, est donnée par la formule de RAYLEIGH :

$$I_d = I_o K \sin^2(V/4\lambda) = I_o \sin^2\phi$$

Avec :

I_d : l'intensité de la lumière diffractée d'un angle avec la lumière incidente

I_o : l'intensité de la lumière incidente

N : nombre de particules diffractantes dans le volume éclairé.



K : nombre dépendant de l'indice de réfraction des particules et du liquide dans lequel elles sont en suspension.

V : volume de ses particules

λ : longueur d'onde de la lumière

Interférences :

La mesure de turbidité est influencée par :

- Débris ou matières rapidement décantables.
- Bulles d'air dans l'échantillon, état de la cuve de mesure et l'effet de vibrations.
- Substances solubles responsables de la coloration vraie qui absorbent la lumière

3. prélèvement et conservation

Prélever un échantillon représentatif (environ 125 ml) dans un contenant de plastique ou de verre et le conserver à environ 4 °C.

Le délai de conservation entre le prélèvement et l'analyse ne doit pas excéder 48 heures.

4. appareillage

Les marques de commerce apparaissant ci-dessous ne sont mentionnées qu'à titre de renseignement.

Turbidimètre de marque turbé 550IR

Cuvettes de travail d'environ 30 ml

5. réactifs et étalons

L'utilisation des réactifs commerciaux de qualité particulière est nécessaire .sinon on prépare une série des étalons à partir d'une solution mère de formazine 4000

Ensemble d'étalons de turbidité de la compagnie (formazine) pour l'étalonnage : < 0,2 UTN, 10 UTN, 100 UTN et 1 000 UTN

Note – Chaque étalon est contenu dans une ampoule de verre scellée.

6. protocole d analyse

a. préparation du matériel

Les cuvettes doivent être propres et exemptes de dépôt, de tache, de buée ou de marque susceptibles d'affecter le faisceau lumineux. Après usage, les cuvettes sont rincées à plusieurs reprises avec de l'eau chaude et déminéralisée. Elles sont ensuite placées dans un support de façon à permettre à l'eau de s'écouler et au tube de sécher.

Les étalons sont contenus dans des cuvettes scellées. Ils ne nécessitent aucun entretien particulier sauf le remplacement à la date d'expiration.

b. dosage

Pour démarrer l'appareil:

- Fermer le capot.



- Mettre appareil sous tension.
- Laisser préchauffer l'appareil environ 60 minutes, choisir le mode ratio.
- Le voyant lumineux **PRINT** doit clignoter.
- Procéder à l'étalonnage, si nécessaire, en suivant les instructions de l'annexe 1 ou celles décrites dans le manuel d'opération. L'étalonnage doit être fait une fois par mois
- Agiter l'échantillon et remplir dans une cuvette jusqu'au trait (environ 30 ml) en prenant soin de manipuler la cuvette par la partie supérieure. Boucher la cuvette. Procéder de la même manière avec les échantillons de contrôle.
- Tenir la cuvette par le bouchon et essuyer la surface extérieure au moyen d'un tissu doux afin de ne pas laisser de film gras. Au besoin, déposer une petite trace d'huile de silicone du col vers le bas de la cuvette et l'étendre uniformément avec le tissu.
- Placer la cuvette dans le puits de mesure et fermer le capot
- Lire lorsque le signal est stable et noter le résultat.

Note – Éteindre la lampe les fins de semaine ou lors de périodes d'inutilisation prolongées. La durée de vie de la lampe est estimée à 8 800 heures par le fabricant (1 an).

Vérifier l'étalonnage avant chaque série de mesures avec des étalons de formazine de 10 et de 100 UTN de la compagnie et noter le résultat sur la feuille de travail.

7. calcul et expression des résultats

Les résultats sont exprimés en UTN (unités de turbidité néphélométrique) et sont à affichés directement par l'appareil.

8. Critères de validation de validation de la turbidité :

a. La linéarité :

La linéarité d'une procédure d'analyse est sa capacité (à l'intérieur d'un certain intervalle) d'obtenir des résultats directement proportionnels à la concentration de la substance à quantifier dans l'échantillon.

La méthode statistique de régression des moindres carrés permet d'établir la droite d'étalonnage et de calculer les incertitudes associées à son usage ultérieur, dont l'objectif d'estimer les droites de régression linéaire.

Les calculs de la pente, de l'ordonnée à l'origine, des variances associées et du coefficient de corrélation de la turbidité sont effectués à l'aide des tableaux suivants :

NB : les données utilisés pour le calcul sont présentés dans les annexes (Annexe N°1) :

Tableau N°1 : Calculs des paramètres

X	Y	SCE _x	SCE _y	SPE _{xy}	S _r	N
197	197	2261755	4,31785,76	4316234,571	125,73	45



a1	S^2_{a1}	b1	S^2_{b1}	r1
1,615		-0,0015	0,093328971	0,43

Tableau N°2 : Intervalle de confiance sur la pente

a1	S_{a1}	N	t(99%,N-2)	t(99%,N-2). S_{a1}	a1 min	a1 max
0,9991	0,187	45	0,063	0,011	0,13	1,00

Tableau N° 3 : Intervalle de confiance sur l'ordonnée à l'origine

b1	S_{b1}	N	t(99%,N-2)	t(99%,N-2). S_{b1}	b1 min	b1 max
-0,0015	0,2717	45	0,063	0,001	-1,70	1,34

t(99%,N-2).annexe N°10

Tableau N° 4 : Détermination de la limite de détection et de quantification

LD	0,1
LQ	0,2
Sr	125,73

➡ **Interprétation :**

L'exploitation des résultats nous a permis de calculer l'écart type de résidu de cette série sachant que la limite de détection LD est égale à 0,1 donc on peut dire que le taux de la matière colloïdale qu'on peut détecter est de l'ordre de 0,1 NTU. De même pour la limite de quantification LQ qui est égale à 0,2 c'est à dire que la turbidité qu'on peut mesurer avec précision est 0,2

- Vérification de l'homogénéité : test de Cochran

SI $C_{cal} < C_5\%$ on peut dire que les variances sont homogènes
 $C_5\%$ (annexe N°11)

→ Test

Tableau N°5 : résultats de test de Cochran

S2max	SOM SI2	C1 CAL	C(5%,n ,p)
0,905	4,247	0,2	0,31

$C1 < C_5\%$ donc la série est homogène



Test d'adéquation du modèle linéaire par analyse de variance(essais dans l annexe N°2)

L'analyse de variance peut être utilisée pour tester la validité du modèle linéaire. Deux tests de Fisher sont réalisés afin de s'assurer de :

- ✓ L'existence d'une pente significative (validité de la régression)
- ✓ Validité de la droite de régression (validité de la droite sur toute la gamme)

Vérification de l'existence d'une pente significative

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

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

Avec

S_l^2 : variance de régression (linéaire)

S_r^2 : variance résiduelle

$F(\alpha; 1; N-2)$ lu dans la table de Fisher (ANNEXE N°12)

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

N : nombre total de résultats

Test

- Si cette inégalité est vérifiée ou si le test est significatif ($F_l = S_l^2 / S_r^2 > F(\alpha; 1; N-2)$) on conclut à l'existence d'une pente, donc à une dépendance au seuil de probabilité considéré (risque α).
- Si le rapport F_l est inférieur à la valeur critique $F(\alpha; 1; N-2)$ on ne peut pas valider le modèle linéaire. Dans ce cas, il faut chercher un autre modèle.

Tableau N°6 :résultats du test fisher

source de variation	SCE	DDL	VARIANCES	F1	F(5%1,N-2)
Résiduelle	30,761	48	0,64085844	6726999,97	4,042651985
Régression(linéaire)	431105,71	1	4311054,71		
Totale	30,7612	49			

➡ Interprétation

On a $F_l > F_{obs}$ donc la pente provient bien de la régression et non des erreurs résiduelles Donc on a une pente significative.

- Vérification de la validité de la droite de régression

Ce test consiste à vérifier la validité de la droite de régression (c'est bien une droite dans tout le domaine choisi) c'est-à-dire de s'assurer que la variance caractérisant l'erreur due à une erreur de modèle est bien inférieure à l'erreur expérimentale.

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



Avec

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

S_e^2 : variance expérimentale

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

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

N : nombre total de résultats d'analyse

p : nombre de niveau

Test

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

Tableau N°7 : résultats de test de validité de droite de régression

	source de variation	DDL	VARIANCE	F_{nl}	$F(5\%, P-2, N-P)$
Résiduelle	30,7612051	40	0,769030128	0,12792543	2,180170453
Expérimentale	132,336176	8	16,542022		
erreur modèle non linéaire	101,574971	48	2,116145226		

Interprétation

On a $F_{nl} < F_{obs}$ donc l'erreur du modèle est négligeable, le domaine de linéarité est considéré comme valide au seuil de probabilité considéré.

b. Répétabilité/Justesse

C'est l'étroitesse de l'accord entre la valeur moyenne obtenue à partir d'une large série de résultats d'essais et une valeur de référence acceptée au préalable.

Tableau N°8 : résultats du test de justesse

ECH BPA
11,4
11,2
11,6
11
11,3
11,4
11,5
11,1



11
11
VARIANCE= 0,04944444
ECART TYPE= 0,22236107
moy=XI=11,25
MOY=Xn=12

ERREUR RELATIVE =6,25

➡ Interprétation :

On constate que la valeur calculée sur dix répétitions est inférieure à la valeur de tolérance donné par les essais piloté par le laboratoire central Jorf Lasfar qui est 12.

Donc d'après les résultats ci-dessus on peut conclure que la méthode est juste.

C. Fidélité

Les conditions prescrites peuvent être soit les conditions de répétabilité soit les conditions de reproductibilités. Dans ce cas, l'étude de la fidélité pour l'évaluation d'une méthode d'analyses correspond à celle de la répétabilité et de la reproductibilité intra laboratoire.

Pour cela on utilise un test Cochran qui permet d'identifier une ou des variances suspectes ou aberrantes dont la valeur est exceptionnellement faible ou forte vis-à-vis des autres p variances (p : nombre de séries et n : nombre de résultats d'essais de la série i).

$$C = \frac{S_{\max}^2}{\sum_{i=1}^p S_i^2}$$

S_i^2 : Variance calculée à partir de n résultats d'un même groupe i

$S_{\max}^2$: Ecart-type maximal de l'ensemble des p S_i^2

Test

→ Si le facteur de C calculé est inférieur ou égal au facteur lu avec un risque α de 5% alors la variance testée est considérée comme correcte.

→ Dans le cas contraire, la variance est dite suspecte ou aberrante selon le seuil considéré (α : 5% ou 1%) et les valeurs de la série incriminée doivent être alors testées.

On prend une série de 10 mesures déterminées dans des conditions de répétabilité et de reproductibilité

Tableau N°9 :résultats test de fidélité



Date	Essais N°1	Essais N°2	Essais N°3	Effectif	Moyenne	Ecart type	Variance
14/04/2011	11,6	11,6	12	3	11,733333	0,23094	0,05333333
15/04/2011	11,3	11,3	11,6	3	11,400000	0,17321	0,03000000
16/04/2011	10,8	11,4	11,2	3	11,133333	0,30551	0,09333333
17/04/2011	11,6	12,1	11,4	3	11,700000	0,36056	0,13000000
18/04/2011	11	11,3	11,6	3	11,300000	0,30000	0,09000000
19/04/2011	10,9	10,9	11,3	3	11,033333	0,23094	0,05333333
20/04/2011	11,1	11,4	11,2	3	11,233333	0,15275	0,02333333
						1,75390	

	Valeurs obtenues	T _f 1%	T _f 5%	Conclusion
Somme des variances	0,47333333			acceptable
Variance max	0,13000000			
T _f Observé	0,274647887	0,536	0,561	
Variance de répétabilité	0,06761905			
Variance entre les moyennes	3,07615817			
Ecart type de répétabilité	0,260036627			
Ecart type de reproductibilité	1,808641933			

➡ INTREPRETATION

On a trouvé que le facteur de C calculé est inférieur u égal au facteur lu avec un risque α de 5% alors la variance testée est considérée comme correcte.

d. Carte de contrôle

Afin d'améliorer la qualité et le rendement, minimiser les causes de variation, mieux connaître le lot et le stabiliser, on a mis à profit les techniques de base du CSP et qui sont les cartes de contrôle par variables.

On a tracé la carte de contrôle d'une série de 30 analyses, effectuées dans des conditions de reproductibilité en changeant l'opérateur et les jours.

Les résultats de cette carte de contrôle sont regroupés dans le tableau ci-dessous.

Tableau10 : Suivi de la carte de contrôle (la turbidité)

DATE	Turbidité
01/04/2011	0,15
02/0/2011	0,17
03/0/2011	0,13



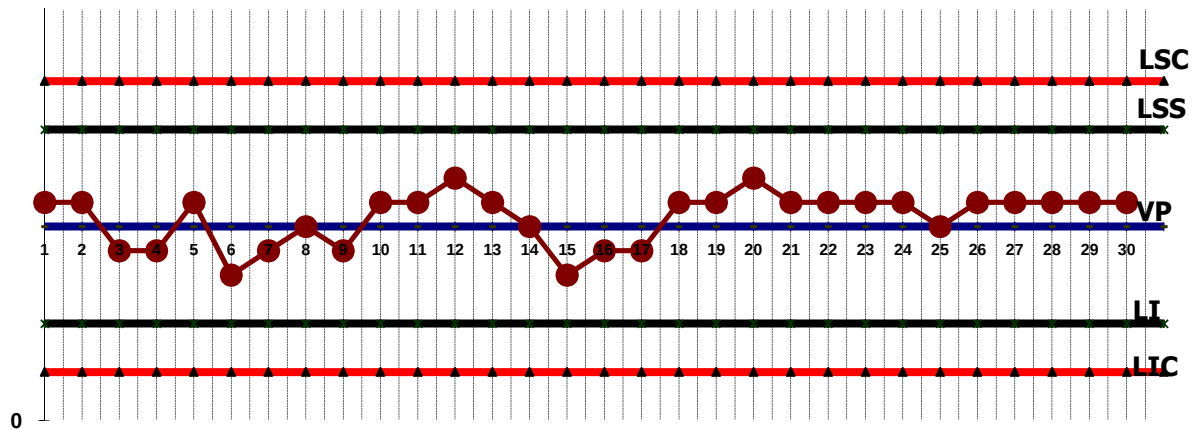
04/0/2011	0,16
05/04/2011	0,18
06/04/2011	0,21
07/04/2011	0,15
08/04/2011	0,17
09/0'4/2011	0,18
10/04/2011	0,17
11/04/2011	0,17
12/04/2011	0,18
13/04/2011	0,17
14/04/2011	0,16
15/04/2011	0,14
16/04/2011	0,15
17/04/2011	0,15
18/04/2011	0,17
19/04/2011	0,17
20/04/2011	0,18
21/04/2011	0,17
22/04/2011	0,22
23/04/2011	0,17
24/04/2011	0,18
25/04/2011	0,16
26/04/2011	0,17
27/04/2011	0,17
28/04/2011	0,17
29/04/2011	0,17
30/04/2011	0,17
Ecart type	0,0175643
Moyenne	0,1686667
LSS	0,2037953
LSC	0,2213597
LIC	0,1
LIS	0,12



CARTE DE CONTRÔLE

QC : Carte de Contrôle

Echantillon de contrôle BPA Période : avril 2011



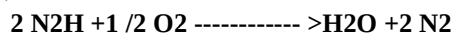
- LIC : Limite Inférieure de Contrôle = $VP - 3 \times \text{Ecart type}$
- LSC : Limite Supérieure de Contrôle = $VP + 3 \times \text{Ecart type}$
- LSS : Limite Supérieure de Surveillance = $VP + 2 \times \text{Ecart type}$
- LIS : Limite Inférieure de Surveillance = $VP - 2 \times \text{Ecart type}$
- VP : Valeur présumée, dans notre cas elle égale à 0,16NTU

➤ interprétation

Dans cette carte de contrôle, on remarque que tous les points sont inclus entre les deux limites ainsi que les limites de surveillance

B/ Analyse d'oxygène dissous par méthode volumétrique

En raison de l'action corrosive de l'oxygène dissous, un soin particulier est apporté pour son élimination. A côté du procédé du dégazage, sont employées des réducteurs chimiques tel que l'hydrazine. Ce dernier réagit avec l'oxygène pour former de l'azote :



De l'eau et une petite quantité d'ammoniaque. Il présente ainsi l'avantage de ne pas augmenter la minéralisation. Le dosage doit être effectué rapidement afin d'éviter toute contamination par l'oxygène de l'air, Parmi les méthodes d'analyses utilisées pour le dosage de l'oxygène dissous on utilise :

- ❖ La méthode volumétrique de Winkler
- ❖ La méthode électrochimique oxymétrie



Les concentrations en oxygène dissous sont exprimées en milligramme par litre.

La méthode utilisée pour mesurer l'oxygène dissous est celle proposée par Winkler (1888). Elle exploite la capacité d'un sel de manganèse à réagir en milieu fortement basique avec l'oxygène dissous de l'échantillon. En abaissant le pH de cette réaction, les ions iodure préalablement ajoutés dans le réactif, vont produire de l'iode. Ce dernier composé est dosé par une solution étalonée de thiosulfate.

Référence :

La norme NFEN 25813 :1993, ISO 5813-1993, qualité de l'eau – dosage de l'oxygène dissous – méthode iodométrique

1. Principe :

Réaction de l'oxygène dissous sur l'hydroxyde de manganèse II, formé par addition de l'hydroxyde de sodium sur le sulfate de manganèse.

En milieu acide l'hydroxyde de manganèse III formé oxyde l'iodure de potassium préalablement introduit avec libération d'une quantité équivalente d'iode libre.

Dosage de l'iode libre par une solution titrée de thiosulfate de sodium.

2. Domaine d'application:

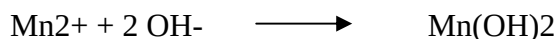
La présente norme internationale spécifie la méthode iodométrique pour le dosage de l'oxygène dissous dans tout type d'eau selon le procédé de Winkler, modifié afin de tenir compte de certaines interférences ayant une concentration supérieure à 0,16mg/l d'oxygène dissous

3. Principe du dosage :

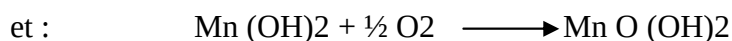
L'analyse des échantillons est effectuée par titrimétrie avec détection du point d'équivalence par une méthode visuelle (indicateur coloré : amidon)

Réaction chimique

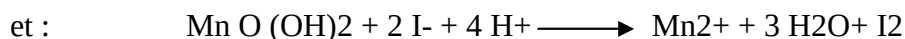
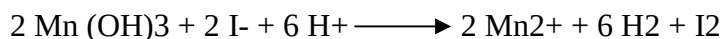
On ajoute à l'eau une solution de manganèse II que l'on précipite par une base forte :



Une réaction en milieu hétérogène entre le précipité ainsi formé et l'oxygène dissous fait passer le métal à des degrés d'oxydation supérieurs (III et IV) :



Lorsque la réaction est terminée le milieu est acidifié (redissolution du précipité) ; la solution contenant des ions iodure (ayant été introduits avec la base forte), il y a formation d'iode avec retour du manganèse au degré d'oxydation II :



L'iode libéré est dosé par le thiosulfate :





Il faut deux moles de thiosulfate pour doser une mole d'iode elle-même libérée par $\frac{1}{2}$ mole d'oxygène. Donc 4 moles de thiosulfate pour une mole d'oxygène

4) réactif :

- Acide sulfurique concentré
- Réactif alcalin de potassium et azoture de sodium (Na_2N_3) :
Dissoudre dans 30 à 60 ml d'eau environ 15 g l'iodure de potassium , 35 g d'hydroxyde de sodium et 1g d'azoture de sodium et amener le volume à 100 ml.
- Solution de manganèse mono hydraté à 350 g/l
- Solution de thiosulfate de sodium N/100.
- Préparée à partir de la solution mère de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$, 0.1N.

5. appareillage :

Flacon ayant une capacité de 300 ml spécialement conçu pour le dosage de l'oxygène dissous, en vue de permettre l'introduction de réactifs sans que le contenu du flacon soit en contact avec l'air.

Matériel courant de laboratoire conçu pour le dosage

6. mode opératoire :

Prélèvement à un robinet

Utiliser un tube en caoutchouc très souple, fixé au robinet et terminé par un tube de verre coudé, de longueur supérieure à la hauteur du flacon. Purger le tube de l'air qu'il contient en le maintenant tendu en position haute, robinet ouvert, à faible débit. Introduire ensuite le tube de verre au fond du flacon et laisser couler de façon à renouveler au moins 10 fois le contenu.

7. Prise d'essai :

La prise d'essai est constituée par la totalité de l'échantillon prélevé en vue du dosage de l'oxygène dissous. Son volume, en règle générale de 300 ml peut être déterminé par pesée.

8. Fixation de l'oxygène :

Aussitôt que possible après le prélèvement, et dans tous les cas où les choses est possible, sur le lieu même de celui-ci, introduire dans le flacon contenant l'échantillon en opérant à l'abri de l'air, 1 ml de réactif alcalin.

Reboucher immédiatement le flacon et inverser plusieurs fois pour mélanger énergiquement son contenu. Laisser le précipité qui se forme se déposer pendant au moins cinq minutes et agiter à nouveau pour obtenir une bonne homogénéisation. Si l'échantillon est riche en chlorure, une durée d'agitation d'au moins 10 mn est nécessaire. Le flacon peut être transporté au laboratoire.

9. Libération de l'iode et dosage :

Vérifier que le précipité formé est suffisamment décanté pour se trouver dans les deux tiers inférieurs du flacon.

Introduire lentement ; en opérant à l'abri de l'air ; 2 ml d'acide sulfurique concentré, puis, agiter pour dissoudre tout le précipité, et jusqu'à ce que l'iode soit bien réparti.

Suivant la teneur présumée en oxygène dissous, Prélever une partie aliquote ou transvaser le contenu du flacon dans un bêcher en rinçant le flacon et en recueillant les eaux de lavage dans un bêcher. Titrer avec une solution de thiosulfate de sodium normalisée en présence d'empois d'amidon.

10) Expression des résultats :



La teneur en oxygène dissous, exprimées en mg/l est donnée par l'expression suivante:

$O_2 \text{ dissous} = (Mm * V_1 * t * f) / 4 V_0$

On obtient donc :

$$O_2 \text{ dissous} = \frac{V_1 * t * 8000}{V_0}$$

V_0 : le volume en ml de la partie aliquote pour le dosage.

V_1 : le volume en ml de la solution de thiosulfate de sodium utilisé pour le dosage

t : le titre exact de la solution de thiosulfate de sodium.

f : $V_0 / (V_0 - V')$

V' volume des réactifs 1 et 2 et V_0 volume de la fiole

Le coefficient 8000 est M molaire d' O_2 (en mg/mole) / 4

REMARQUE :

Conserver la solution de réactif alcalin dans un flacon bouché en verre brun.

Ce réactif ne doit pas après dilution et acidification, produire une coloration en présence d'empois d'amidon.

Le réactif de manganèse ne doit pas libérer l'iode d'une solution d'iodure de potassium, ni consommer de l'iode dans l'iodure de potassium.

Toutes les substances réductrices ou oxydantes, à l'exception des nitrites détruites, par addition d'azoture, présentes dans l'échantillon d'eau à analyser, conduisent à des résultats erronés, par défaut dans le cas de matière réductrice et par excès dans le cas de matière oxydante. C'est ainsi, en particulier, que la méthode telle qu'elle est décrite n'est pas applicable en présence de sels de fer, de sulfites, de thiosulfates, de chlore libre, de chromate,... etc. Elle est cependant, être appliquée à des eaux ayant une teneur en fer ferrique inférieure à 100 mg/l. De même elle n'est pas applicable en présence de substances organiques qui peuvent fixer l'iode par des réactions d'addition ou de substitution.

Pour les eaux exemptes de nitrites l'emploi de nitrure de sodium n'est pas nécessaire, mais il ne gêne pas (dans notre cas la concentration des nitrites est inférieure à 0,01 mg/l)

11. Précautions particulières lors de l'échantillonnage :

Concernant l'échantillonnage, les principales précautions sont d'une part d'éviter tout contact entre l'échantillon et l'atmosphère (échange d'oxygène entre l'échantillon et l'atmosphère) et d'autre part d'éviter de biaiser les volumes mis en jeu.

L'échantillonnage pour l'analyse de l'oxygène dissous doit impérativement être effectué dès la remontée de la bouteille Niskin, et avant tout autre prélèvement. La difficulté repose sur le remplissage du flacon de prélèvement, au cours duquel des bulles d'air risquent de rester emprisonnées s'il est effectué un remplissage trop turbulent, ce qui aura pour conséquence de fausser les résultats (le flux d'échange est proportionnel à la turbulence et à la différence de concentration entre l'atmosphère et le milieu à doser).

Les variations thermiques lors du stockage doivent être minimisées.

Les principales sources d'erreur inhérentes au dosage lui-même concernent :

- ❖ La volatilisation de l'iode, d'autant plus importante que le milieu est acide et/ou qu'il est appliqué une trop grande turbulence
- ❖ L'adjonction d'oxygène avec les réactifs
- ❖ La consommation ou production d'iode par les impuretés des réactifs
- ❖ L'oxydation de l'iodure à l'air

12. Critères de validation de la méthode volumétrique :

a. La linéarité



On effectue les mêmes tests que celles utiliser pour l'évaluation des critères de validation de la turbidité. Annexe N°4

Tableau N°11 : Calculs des paramètres

X	Y	SCE _x	SCE _y	SPE _{xy}	S _r	N
1,62	1,63	102,043364	167,8231	101,236537	1,77	25

a1	S ² _{a1}	b1	S ² _{b1}	r1
1,54	0,17	0,25	0,25	0,43

Tableau N°12 : Intervalle de confiance sur la pente

a1	S _{a1}	N	t(99%,N-2)	t(99%,N-2).Sa1	a1 min	a1 max
1,54	0,17	25	0,063	0,071	1,53	1,55

Tableau°13 :Intervalle de confiance sur l'ordonnée à l'origine

b1	S _{b1}	N	t(99%,N-2)	t(99%,N-2).Sb1	b1 min	b1 max
0,033	0,25	25	0,063	0,015	0,017	0,049

Tableau N°14 :Détermination de la limite de détection et de quantification

LD	0,042
LQ	0,0127
Sr	1,77

➡ **Interprétation :**

L'exploitation des résultats nous a permis de calculer l'écart type de résidu de cette série sachant que la limite de détection LD est égale à 0,042 donc on peut dire que la concentration d'oxygène dissous qu'on peut détecter est de l'ordre de 0,042 mg/l. De même pour la limite de quantification LQ qui est égale à 0,012 c'est à dire que la concentration d'oxygène dissous qu'on peut mesurer avec précision est 0,012mg /l

• **Test d homogénéité : COCHRAN**

Si Ccal <C5% on peut dir que les variances et homogène

Tableau N°15 test de cochrane

S2MAX	SOM SI2	C1 CALCUL	C(5%,n,p)
0,002	0,004	0,06	0,1 38

➡ **Interprétation**



On peut conclure que les variances est homogène

Donc on peut utiliser le test de fisher

- Test d'adéquation du modèle linéaire par analyse de variance

L'analyse de variance peut être utilisée pour tester la validité du modèle linéaire. Deux tests de Fisher sont réalisés afin de s'assurer de :

- L'existence d'une pente significative (validité de la régression)
- Validité de la droite de régression (validité de la droite sur toute la gamme)

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

On effectue les mêmes tests que celles utilisées pour l'évaluation des critères de validation de la turbidité.

Les résultats trouvés sont regroupés dans le tableau dans l'annexe N°5

Tableau N°16 : résultats des tests de Fisher

source de variation	SCE	DDL	VARIANCES	F1	F(5%,1,N-2)
Résiduelle	94,0576112	25	3,135253705	0	4,042651985
régression (linéaire)	700,027952	1	700,0279523		
Totale	794,085563	24			

➡ **Interprétation**

On a $F_L > F_{obs}$ donc la pente provient bien de la régression et non des erreurs résiduelles
Donc on a une pente significative.

❖ **Vérification de la validité de la droite de régression**

On effectue les mêmes tests que ceux utilisés pour l'évaluation des critères de validation de la turbidité.

Les essais utilisés sont regroupés dans le tableau annexe N°6

Tableau N°17 : résultats de vérification de la validité de la droite de régression

Src de variation	SCE	DDL	VARIANCE	Fnl	F(5%,P-2,N-P)
Résiduelle	0,011722	25	0,000468881	0,041662	2,180170453
Expérimentale	99,16098	1	99,160976		
erreur modelé non linéaire	99,14925	24	4,131218915		

➡ **Interprétation**



On a $F_{nl} < F_{obs}$ donc l'erreur du modèle est négligeable, le domaine de linéarité est considéré comme valide au seuil de probabilité considéré.

b. Etude de la fidélité (répétabilité, reproductibilité) :

On effectue les mêmes tests que celles utiliser pour l'évaluation des critères de validation de la turbidité.

Tableau N°18 : résultats de test de fidélité

Date	Essais N°1	Essais N°2	Essais N°3	Effectif	Moyenne	Ecart type	Variance
26/04/2011	0,3	0,28	0,3	3	0,293333	0,01155	0,00013333
27/04/2011	0,3	0,28	0,3	3	0,293333	0,01155	0,00013333
28/04/2011	0,3	0,28	0,3	3	0,293333	0,01155	0,00013333
29/04/2011	0,3	0,28	0,3	3	0,293333	0,01155	0,00013333
30/04/2011	0,3	0,28	0,3	3	0,293333	0,01155	0,00013333
01/04/2011	0,3	0,28	0,3	3	0,293333	0,01155	0,00013333
02/04/2011	0,3	0,28	0,3	3	0,293333	0,01155	0,00013333
						0,08083	

	Valeurs obtenues	Valeur critique de T_f 1%	Valeur critique de T_f 5%	Conclusion
Somme des variances	0,00093333			
Variance max	0,00013333			
T_f Observé	0,142857143	0,536	0,561	Acceptable
Variance de répétabilité	0,00013333			
Variance entre les moyenne	0,006533333			
Ecart type de répétabilité	0,011547005			
Ecart type de reproductibilité	0,123262271			

➡ INTREPRETATION

On a trouvé que le facteur de C calculé est inférieur u égal au facteur lu avec un risque α de 5% alors la variance testée est considérée comme correcte.

c. Répétabilité/Justesse

On effectue les mêmes tests que celles utiliser pour l'évaluation des critères de validation de la turbidité.

Tableau N°19 : résultats de test de justesse

ECH BPA



4,5
4,3
4,6
4,7
3,9
4,5
4,7
4,6
4,4
4,8
VARIANCE= 0,06666667
ECART TYPE= 1,35895831
moy=XI=4,5
MOY=Xn =5

Erreur relative =10

➡ **Interprétation**

On constate que la valeur calculée sur dix répétitions est inférieure à la valeur de tolérance donnée par les essais pilotés par le laboratoire central Jorf Lasfar qui est de 5.

Donc d'après les résultats ci-dessus on peut conclure que la méthode est juste.

C/ Méthode électrochimique : Oxymétrie

Cette méthode est utilisable pour les mesurages effectués sur le terrain et pour le contrôle permanent de l'oxygène dissous, ainsi que pour les dosages au laboratoire, c'est la méthode à préférer pour les eaux fortement colorées et troubles, ainsi que pour celle qui renferment des substances fixant le Fer et l'iode et susceptible d'interférer avec la méthode iodométrique,

Référence :

La norme NF EN 25813 (ISO 5813 :1993) qualité de l'eau – dosage de l'oxygène dissous – méthode électrochimique

1. Domaine d'application :

La présente norme internationale (ISO 5813 :1993) prescrit une méthode électrochimique de dosage de l'oxygène dissous dans les eaux à l'aide d'une cellule électrochimique qui est isolée de l'échantillon par une membrane perméable aux gaz.

Selon le type de la sonde employée, le mesurage peut être fait soit en tant que concentration d'oxygène en milligrammes par litre soit en tant que saturation % d'oxygène dissous.

Principe :

L'oxymètre et les électrodes correspondantes fonctionnent selon le principe de Clark avec une cathode en argent et une anode en plomb. L'oxygène existant est réduit en OH⁻ à la cathode, le courant résultant de cette transformation

est proportionnel à la concentration en oxygène dans la solution à mesurer, ce courant est amplifié, corrigé et affiché en Mg/l (ppm) ou en % d'oxygène dissous

Cette technique est exploitée pour doser l'oxygène dissous dans une solution. La sonde à oxygène présente une géométrie un peu différente. C'est essentiellement un couple d'électrodes polarisables concentriques et séparées du milieu à tester par une membrane de polymère perméable au gaz. Une solution électrolytique appropriée (calomel) réalise un film de très faible épaisseur entre la membrane et la cathode

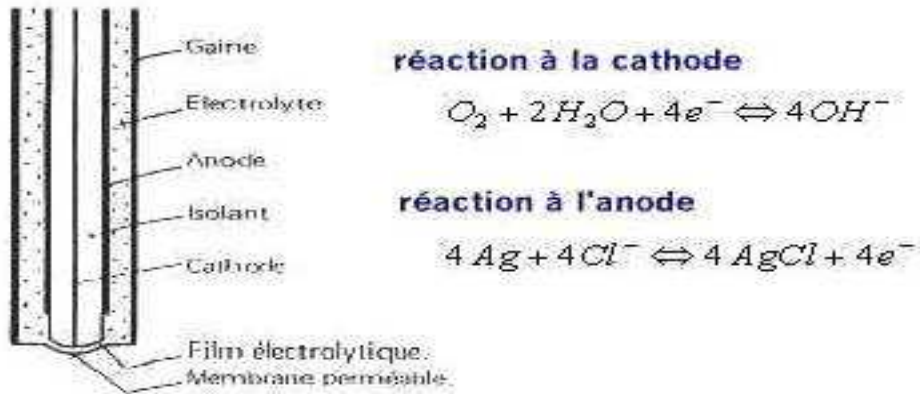


Fig. Sonde polarographique pour doser l'oxygène

L'oxygène diffusant à travers cette membrane est réduit au contact de la cathode sous l'effet d'une polarisation convenable ce qui se traduit par la création d'un courant directement proportionnel à la quantité d'oxygène qui a traversé la membrane significative de celle contenue dans la solution à tester.

Les sondes dioxymétriques (électrodes de Clark) permettent une évaluation rapide du taux d'O₂ dissous. Ces sondes, couplées à un coffret de mesure ou à un dispositif permettent d'afficher la [O₂] dissous en mg/l ou en % de saturation en O₂.

La difficulté de la manipulation est reportée sur l'étalonnage de la sonde dont la qualité détermine la précision de la mesure (la solubilité de l'O₂ dans l'eau étant à 20°C de 8 à 9 mg/l, une précision à 0,1 g parait souhaitable).



L'étalonnage se fait en plongeant la sonde dans 2 solutions dont la [O₂] est connue

- dans une solution saline dépourvue d'O₂ dissous = solution zéro.
- dans une solution saturée en O₂ (prendre 1 l d'eau et y faire barboter de l'air, laisser reposer 10 min. et doser O₂ par la méthode chimique) ou à défaut dans l'air (dont la concentration d'air saturé est de 8,25mg/l).

La solubilité de l'O₂ dans l'eau dépendant principalement de la température, toutes les opérations, étalonnage et dosages, devront être réalisées à même température,

2. Matériel :

- Oxymètre WTW Appareil de poche Oxi 315i
- Sonde à oxygène
- Flacon de Winkler dont le volume est de + ou – 300 ml
- tube en caoutchouc très souple
- Eau distillée saturée en oxygène dissous

Réactifs:

Hydrazine 29%

3. Appareillage :

L'appareil de mesure comprenant les éléments suivants :



Sonde de mesure soit de type galvanique (plomb\argent) soit de type polarographique (argent, or) avec si nécessaire un dispositif de compensation thermosensible,

Thermomètre permettant la lecture à 0,5 °C près,

Interférences :

L'électrode réagit avec tout corps diffusé à travers la membrane et ayant un potentiel de réduction de 800 mV
exemple : CO₂, Cl₂, SO₂ et H₂S : ces gaz basiques ou acides changent la valeur du pH de l'électrolyte et influence les résultats en les baissant, de même la salinité de la solution influence les résultats.

4. Mode opératoire :

Lorsqu'on utilise l'instrumentation de mesure, il convient de se conformer aux instructions du constructeur, Il faut Commencer par l'activation de l'appareil de mesure puis on raccorde la sonde à oxygène à l'appareil de mesure

Après il faut Appuyer sur la touche <ON/OFF>. Pour un instant s'affiche le test d'affichage. Ensuite la pente relative utilisée pour le type de sonde raccordé actuellement apparaît pour 1 seconde env.

Par la suite, l'instrument de mesure commute automatiquement au mode de mesure sélectionné ultérieurement.

L'affichage indique la valeur mesurée

Vous pouvez mesurer les paramètres suivants:

Concentration en oxygène, Saturation en oxygène ou en Pression partielle en oxygène

L'oxymètre est doté des fonctions suivantes:

Auto Range (sélection automatique de la plage de mesure), Auto Read (contrôle de dérive) pour le contrôle de la stabilité du signal de mesure. La reproductibilité du signal de mesure est ainsi assurée. Activation/désactivation de la fonction Auto Read

Lorsque vous désirez effectuer des mesures, effectuez les préparatifs suivants:

1	Raccorder la sonde à oxygène à l'appareil de mesure.
2	Calibrer ou contrôler l'appareil de mesure avec la sonde.
3	Immerger la sonde à oxygène dans le milieu de mesure.
4	Sélectionner le mode de mesure avec <M>.

La sonde de température: Une sonde de température est intégrée dans la sonde à oxygène déterminant toujours la température actuelle du milieu de mesure.

Mesure de la concentration en oxygène

Une correction ferme de la teneur en sel de 30,0 est à la disposition. Voir la description ci-dessous pour son activation et désactivation,

Sur le terrain : placer la sonde dans l'eau à analyser jusqu'à stabilisation de la valeur lue, si la vitesse du courant est insuffisante pour donner des valeurs stables, agiter un peu, puis noter la valeur affichée

Au laboratoire : enlever le bouchon du flacon et placer la sonde dans l'eau, attendre la stabilisation de l'affichage et noter la valeur affichée

- Parmi les principaux problèmes rencontrés dans l'utilisation de la méthode électrochimique à la sonde :

Rincer soigneusement la sonde avec l'eau distillée

Maintenir la sonde dans l'eau distillée entre les séances

Régulièrement et en fonction de la fréquence d'utilisation, nettoyer les électrodes et changer d'électrolyte.

Mettre la sonde sous tension pendant une quinzaine de minutes (polarisation) avant étalonnage.

Etalonner l'électrode avant chaque séance et noter la température



5-Etalonnage :

Vérification du Zéro : on ajuste le zéro de l'appareil en plongeant la sonde dans une solution saline saturée préparée par 1 litre d'eau distillée additionnée d'environ 1g de sulfite de sodium et 1mg de sel de cobalt II pour rendre l'eau exempte d'oxygène.

Etalonnage a une valeur proche de saturation : faire barboter de l'air dans l'eau à température constante du moins au voisinage de celle-ci, laisser reposer 15 min à cette température et déterminer la concentration de l'oxygène dissous en utilisant la méthode iodométrique .ou bien par l'airsaturée.

6-Procéder au réglage de l'appareil :

Plonger la sonde dans un flacon complètement rempli d'un échantillon préparé comme décrit pour la solution d'étalonnage, laisser la sonde pendant 10min dans la solution agitée pour permettre la stabilisation de la lecture et ajouter au besoin l'indicateur de l'appareil sur la concentration connue de l'échantillon.

Remplacer l'électrolyte et la membrane lorsque l'appareil ne permet plus un étalonnage précis ou lorsque la réponse devient instable ou inerte, se conformer aux instructions du fabricant, l'électrolyte et la membrane doivent être renouvelés lorsque les réglages de l'appareil ne permettent plus d'effectuer l'étalonnage.

7-Vérification de la linéarité de la méthode électrochimique a la sonde :

On a effectué les vérifications de la linéarité en préparant une série d'échantillons d'eau distillée de concentrations intermédiaires en oxygène (6,57mg/l d'O₂ dissous)

Remplir complètement d'eau distillée 5 a 6 flacons a col étroit et a bouchon de 250 ml et désoxygéné à des degrés variables en introduisant des volumes d'hydrazine (29%) croissant jusqu' a l'obtention de la désoxygénation totale dans le dernier flacon.

Effectuer des lectures de temps à autre avec la sonde soumise à l'essai jusqu' approximativement la concentration requise en oxygène dissous soit atteinte

Déterminer ensuite la teneur en oxygène en utilisant la sonde

Expression des résultats :

L'oxymètre affiche directement la valeur de l'oxygène dissous soit en mg/l ou en % de saturation

O₂ dissous = valeur affichée en mg/l

8-Critères de validation de la méthode électrochimiqueà la sonde (oxymétrie) :

a.linéarité

On effectue les mêmes tests que celles utiliser pour l'évaluation des critères de validation de la turbidité. Les résultats de l'essai s sont présentés dans les tableaux annexes N°7

Tableau N°20 :Calculs des paramètres

X	Y	SCE _x	SCE _y	SPE _{xy}	S _r	N
---	---	------------------	------------------	-------------------	----------------	---



0,75	0,6035	2,91268375	9,9401	1,058	1,92	35
------	--------	------------	--------	-------	------	----

a1	S^2_{a1}	b1	S^2_{b1}	r1
1,61	0,18	-0,001	0,072	0,43

Tableau N°21 : Intervalle de confiance sur la pente

a1	S^2_{a1}	N	t(99%,N-2)	t(99%,N-2).Sa1	a1 min	a1 max
1,61	0,18	35	0,063	0,011	0,34	0,61

Tableau N°22 : Intervalle de confiance sur l'ordonnée à l'origine

b1	S^2_{b1}	N	t(99%,N-2)	t(99%,N-2).Sb1	b1 min	b1 max
-0,001	0,027	35	0,063	0,001	-0,018	0,016

Tableau N°23 : Détermination de la limite de détection et de quantification

LD	0,02
LQ	0,06
Sr	1,92

➡ **Interprétation :**

L'exploitation des résultats nous a permis de calculer l'écart type de résidu de cette série sachant que la limite de détection LD est égale à 0,02 donc on peut dire que la concentration d'oxygène dissous qu'on peut détecter est de l'ordre de 0,02NTU. De même pour la limite de quantification LQ qui est égale à 0,06 c'est à dire que la concentration d'oxygène dissous qu'on peut mesurer avec précision est 0,06

- Test d'homogénéité : DE COCHRAN

Tableau N°24 : résultats de test de cochrane

S2max	SOM SI2	C cal	C(5%)
0,002	0,004	0,042	0,145

On $C_{cal} < C(5\%)$ donc on déduit que les variations sont homogènes

.Test d'adéquation du modèle linéaire par analyse de variance

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



On effectue les mêmes tests que celles utiliser pour l'évaluation des critères de validation de la turbidité.
Les résultats des essais sont regroupés dans le tableau annexe N°8

Tableau N°25 : résultats de test de fisher

source de variation	SCE	DDL	VARIANCES	F1	F(5%,N-2)
Résiduelle	164,536996	30	5,484566519	4,25	4,042651985
régression (linéaire)	700,027952	1	700,0279523		
Totale	864,564948	29			

➡ **Interprétation :**

On a $F_1 > F_{obs}$ donc la pente provient bien de la régression et non des erreurs résiduelles
Donc on a une pente significative.

❖ **Vérification de la validité de la droite de régression**

On effectue les mêmes tests que celles utiliser pour l'évaluation des critères de validation de la turbidité.

Les résultats des essais sont regroupés dans le tableau annexe N°9 :

Tableau N°26 : résultats de vérification de la validité de droite de régression

Src de variation	SCE	DDL	VARIANCE	Fnl	F(5%,P-2,N-P)
Résiduelle	0,02533302	34	0,000745089	0,14282376	2,180170453
Expérimentale	108,411444	4	27,102861		
erreur modèle non linéaire	108,386111	28	3,870932535		

➡ **Interprétation**

On a $F_{nl} < F_{obs}$ donc l'erreur du modèle est négligeable, le domaine de linéarité est considéré comme valide au seuil de probabilité considéré.

b. Test de justesse

On effectue les mêmes tests que celles utiliser pour l'évaluation des critères de validation du cde la turbidité
Les résultats trouvés sont présentés dans les tableaux suivants

Tableau N°27 : résultats de test de justesse

ECH BPA
4,5
4,3
4,6
4,7
3,9



4,5
4,7
4,6
4,4
4,8
VARIANCE=
0,06666667
ECART TYPE=
1,35895831
moy=XI=4,5
MOY=Xn=4,7

ERREUR RELATIVE =0,04255319

➡ **Interprétation**

On constate que la valeur calculée sur dix répétitions est inférieure à la valeur de tolérance donnée par les essais piloté par le laboratoire central Jorf Lasfar qui de 4,7.

Donc d'après les résultats ci-dessus on peut conclure que la méthode est juste.

c .Etude de la fidélité (répétabilité, reproductibilité)

On effectue les mêmes tests que celles utiliser pour l'évaluation des critères de validation du de la turbidité

Les résultats sont regroupés dans le tableau suivant :

Tableau N°28 : résultats de test de fidélité

Date	Essais N°1	Essais N°2	Essais N°3	Effectif	Moyenne	Ecart type	Variance
26/05/2011	4,46	4,5	4,49	3	4,483333	0,02082	0,00043333
27/05/2011	4,21	4,3	4,32	3	4,276667	0,05859	0,00343333
28/05/2011	4,22	4,28	4,3	3	4,266667	0,04163	0,00173333
29/05/2011	4,35	4,34	4,43	3	4,373333	0,04933	0,00243333
30/05/2011	4,41	4,42	4,43	3	4,420000	0,01000	0,00010000
31/05/2011	4,54	4,51	4,55	3	4,533333	0,02082	0,00043333
01/06/2011	4,42	4,47	4,46	3	4,450000	0,02646	0,00070000
						0,22765	

	Valeurs obtenues	Valeur critique de T _f 1%	Valeur critique de T _f 5%	Conclusion
Somme des variances	0,00926667			
Variance max	0,00343333			



T _f Observé	0,370503597	0,536	0,561	acceptable
Variance de répétabilité	0,00132381			
Variance entre les moyennes	0,051823445			
Ecart type de répétabilité	0,036384193			
Ecart type de reproductibilité	0,281267827			

➡ Interprétation

On a C calculé est inférieur ou égal au facteur lu avec un risque α de 5% alors la variance testée est considérée comme correcte

conclusion

Le stage réalisé au laboratoire CENTRALE à Jorf Lasfar m'a permis de mettre en pratique les connaissances théoriques acquises durant les années d'études à la Faculté des Sciences et Techniques (FST) de Fès.

Le sujet qui m'a été confié est d'une grande importance. On a fait des recherches bibliographiques approfondies sur les différentes méthodes d'analyse de l'oxygène dissous et de la turbidité dans les eaux, dont les méthodes utilisées par l'OCP. On a essayé d'adopter ces méthodes pour les eaux des chaudières (oxygène dissous), et l'eau brute (turbidité)

Les actions proposées pour améliorer le processus d'analyse a donné des résultats satisfaisants, et a permis d'atteindre des objectifs fixés auparavant.

On a procédé à la validation des différentes méthodes conçues pour le dosage de ces éléments en ayant recours aux moyens statistiques, et en étudiant les critères de performance de chaque méthode.



Référence bibliographique et webographique

- 1 La norme française : qualité de l'eau - **dosage de l'oxygène dissous par la méthode électrochimique a la sonde** - NF EN 25814 ISO 5814
- 2 La norme française : qualité de l'eau - **dosage de l'oxygène dissous par la méthode iodométrique**- NF EN 25813 ISO 5813
- 3 Publication : **spectrophotometric Winkler determination of dissolved oxygen : re-examination of critical factors and reliability**. Institut universitaire européen de la mer , technopole brest – Iroise , laboratoire de chimie marine
- 3 Techniques de l'ingénieur : Normes Qualité ISO 9000 et Qualité et Assurance Qualité
- 4 Rapport des méthodes d'analyses du laboratoire d'eau et d'environnement du CERPHOS
- 5 Cours de validation statistique des méthodes d'analyses du master CAC AGOQ
- 6 La norme française : qualité de l'eau - **protocole d'évaluation d'une méthode alternative d'analyse physico chimique quantitative par rapport à une méthode de référence XP T 90 – 210**
- 7 **Méthode d'analyse des eaux appliquée au dosage de l'oxygène dissous au laboratoire centrale a OCP jorf lasfar**
- 8 Publication : Automated spectrophotometric approach to determine oxygen concentrations in seawater via continuous flow analysis: **Journal LIMNOLOGY and OCEANOGRAPHY: METHODS** , *Limnol. Oceanogr.: Methods* 4, 2006, 358–366
© 2006, by the American Society of Limnology and Oceanography, Inc.
- 9 Manuel du spectrophotomètre HACH LANGE DR 2800 dosage de l'oxygène dissous dans l'eau d'alimentation de chaudière
- 10 Brémond R. et Vuichard R. (1973) Paramètres de la qualité des eaux, Ministère de la protection de la nature et de l'environnement, SPEPE, Paris, 179 p.
- 11 Publication Mesure de l'oxygène par remy chuchla, elodie kestenare et français Baurand du centre IRD Bretagne
- 12 Détermination de l'oxygène dissous par la méthode de Winkler par Louise Oriol, responsable qualité Banyuls/Mer



-
- 13 Luminescence Based Measurement of Dissolved Oxygen in Natural Waters Dr. Thomas O. Mitchell, PhD
14 Publication Rapid and precise determination of dissolved oxygen by spectrophotometry: Evaluation of interference from color and turbidity *Limnol. Oceanogr* 1999, by the American Society of Limnology and Oceanography, **Marine Chemistry** Vol. 88, Issues 1-2, August 2004, Pages 53-60 88, Issues 1-2, août 2004, Pages 53-60
<http://dx.doi.org/10.1016/j.marchem.2004.03.004>**Archimer**, archive institutionnelle de l'Ifremer <http://www.ifremer.fr/docelec/> <http://www.ifremer.fr/docelec>
- 15 Manuel du constructeur de l'Oxymètre WTW Appareil de poche Oxi 315i
- 16 Paul Arnaud, Brigitte Jamart, Jacques Bodiguel, Nicolas Brosse, *Chimie Organique 1^{er} cycle/Licence, PCEM, Pharmacie, Cours, QCM et applications*, Dunod, 8 juillet 2004, Broché, 710 p. (ISBN 2100070355)
- 17 Oxygène www.wikipedia.com
- 18 Lumières sur le mystère de l'oxygène, Futura Sciences, 18 septembre 2008.
- 19 www.ocpgroup.ma
20 www.cerphos.ma
21 http://www.lenntech.com/français/feedback_fr.htm
22 http://www.wtw.com/media/FR_L_06_Oxi_030_037_L.pdf
23 www.fr.endress.com



ANNEXES

Annexe N°1 : Essai d'Evaluation de la linéarité

Niveau	Xij	Yij	(Xij-X)	(xij-x) ²	(Yij-Y)	(Yij-YY) ²	(Xij-XX)(Yij-YY)
--------	-----	-----	---------	----------------------	---------	-----------------------	------------------



1	1000	999	802,887	644627	801,974222	643162,653	643894,41
		1001		38853,67	803,974222	646374,55	645500,1834
		1000		38853,67	802,974222	644767,602	644697,2967
		1000		38853,67	802,974222	644767,602	644697,2967
		1000		38853,67	802,974222	644767,602	644697,2967
2	400	398	202,887	41163	200,974222	40390,638	40774,99003
		400		38853,67	202,974222	41198,5349	41180,76337
		399		38853,67	201,974222	40793,5864	40977,8767
		400		38853,67	202,974222	41198,5349	41180,76337
		400		38853,67	202,974222	41198,5349	41180,76337
3	200	202	2,88667	8,332844	4,97422222	24,7428867	14,35892148
		201		38853,67	3,97422222	15,7944423	11,47225481
		202		38853,67	4,97422222	24,7428867	14,35892148
		202		38853,67	4,97422222	24,7428867	14,35892148
		202		38853,67	4,97422222	24,7428867	14,35892148
4	100	100	-97,113	9431	-97,025777	9414,00155	9422,496699
		100		38853,67	-97,025777	9414,00155	9422,496699
		100		38853,67	-97,025777	9414,00155	9422,496699
		100		38853,67	-97,025777	9414,00155	9422,496699
		100		38853,67	-97,0257778	9414,00155	9422,496699
5	50	48,9	-147,11	21642,33	-148,12577	21941,246	21791,27692
		49,1		38853,67	-147,92577	21882,0357	21761,85425
		49,2		38853,67	-147,82577	21852,4606	21747,14292
		49,2		38853,67	-147,82577	21852,4606	21747,14292
6	10	9,9	-187,11	35011,4	-187,12577	35016,0567	35013,72803
		10,1		38853,67	-186,92577	34941,2464	34976,30537
		10		38853,67	-187,02577	34978,6416	34995,0167
		10		38853,67	-187,02577	34978,6416	34995,0167
		10		38853,67	-187,02577	34978,6416	34995,0167
7	9	8,77	-188,11	35386,63	-188,25577	35440,2379	35413,42188
		8,76		38853,67	-188,26577	35444,0031	35415,30301
		8,77		38853,67	-188,25577	35440,2379	35413,42188
		8,74		38853,67	-188,28577	35451,5341	35419,06528
		8,74		38853,67	-188,28577	35451,5341	35419,06528
8	5	4,13	-192,11	36907,53	-192,89577	37208,7811	37057,85085
		4,17		38853,67	-192,85577	37193,351	37050,16632
		4,16		38853,67	-192,86577	37197,2082	37052,08745
		4,16		38853,67	-192,86577	37197,2082	37052,08745
		4,16		38853,67	-192,86577	37197,2082	37052,08745
9	0,02	0,02	-197,09	38845,78	-197,00577	38811,2765	38828,52543



		0,02		38853,67	-197,00577	38811,2765	38828,52543
		0,02		38853,67	-197,00577	38811,2765	38828,52543
		0,02		38853,67	-197,00577	38811,2765	38828,52543
		0,02		38853,67	-197,00577	38811,2765	38828,52543
	X=	y=		SCEX		SCEY	SPEXY
	197	197		2261755		4317385,76	4316234,571

Annexe N° 2: essai de détermination de l'existence d'une pente significative

Niveau	Xij	Yij	y [^]	(Y [^] -YIJ) ²	(y [^] -y) ²
1	1000	999	999,477685	0,22818284	643857,736
	1000	1001	999,477685	2,31744336	643857,736
	1000	1000	999,477685	0,2728131	643857,736
	1000	1000	999,477685	0,2728131	643857,736
	1000	1000	999,477685	0,2728131	643857,736
2	400	400	399,760069	0,05756695	41083,1739
	400	400	399,760069	0,05756695	41083,1739
	400	399	399,760069	0,57770469	41083,1739
	400	400	399,760069	0,05756695	41083,1739
	400	400	399,760069	0,05756695	41083,1739
3	200	202	199,854197	4,60447107	7,75051484
	200	201	199,854197	1,31286481	7,75051484
	200	202	199,854197	4,60447107	7,75051484
	200	202	199,854197	4,60447107	7,75051484
	200	202	199,854197	4,60447107	7,75051484
4	100	100	99,9012609	0,00974942	9441,80705
	100	100	99,9012609	0,00974942	9441,80705
	100	100	99,9012609	0,00974942	9441,80705
	100	100	99,9012609	0,00974942	9441,80705
	100	100	99,9012609	0,00974942	9441,80705
5	50	48,9	49,9247929	1,05020043	21651,7774
	50	49,1	49,9247929	0,68028328	21651,7774
	50	49,1	49,9247929	0,68028328	21651,7774
	50	49,2	49,9247929	0,5253247	21651,7774
	50	49,2	49,9247929	0,5253247	21651,7774
6	10	9,9	9,94361847	0,00190257	35016,3658
	10	10,1	9,94361847	0,02445518	35016,3658
	10	10	9,94361847	0,00317888	35016,3658
	10	10	9,94361847	0,00317888	35016,3658
	10	10	9,94361847	0,00317888	35016,3658



7	9	8,77	8,94408911	0,03030702	35391,442
	9	8,76	8,94408911	0,0338888	35391,442
	9	8,77	8,94408911	0,03030702	35391,442
	9	8,74	8,94408911	0,04165236	35391,442
	9	8,74	8,94408911	0,04165236	35391,442
8	5	4,13	4,94597167	0,66580977	36911,7277
	5	4,17	4,94597167	0,60213203	36911,7277
	5	4,16	4,94597167	0,61775147	36911,7277
	5	4,16	4,94597167	0,61775147	36911,7277
	5	4,16	4,94597167	0,61775147	36911,7277
9	0,02	0,02	-0,03168454	0,00267129	38849,1617
	0,02	0,02	-0,03168454	0,00267129	38849,1617
	0,02	0,02	-0,03168454	0,00267129	38849,1617
	0,02	0,02	-0,03168454	0,00267129	38849,1617
	0,02	0,02	-0,03168454	0,00267129	38849,1617
		Y		SCER	SCEL
		197,07		30,7612051	4311054,71

Annexe N° : 3 validations de la droite de régression

Niveau	X _{ij}	Y _{ij}	y [^]	(Y [^] -Y _{ij}) ²	(y [^] -y) ²
1	1000	999	999,477685	0,22818284	643857,736
	1000	1001	999,477685	2,31744336	643857,736
	1000	1000	999,477685	0,2728131	643857,736
	1000	1000	999,477685	0,2728131	643857,736
	1000	1000	999,477685	0,2728131	643857,736
2	400	400	399,760069	0,05756695	41083,1739
	400	400	399,760069	0,05756695	41083,1739
	400	399	399,760069	0,57770469	41083,1739
	400	400	399,760069	0,05756695	41083,1739
	400	400	399,760069	0,05756695	41083,1739
3	200	202	199,854197	4,60447107	7,75051484
	200	201	199,854197	1,31286481	7,75051484
	200	202	199,854197	4,60447107	7,75051484
	200	202	199,854197	4,60447107	7,75051484
	200	202	199,854197	4,60447107	7,75051484
4	100	100	99,9012609	0,00974942	9441,80705
	100	100	99,9012609	0,00974942	9441,80705
	100	100	99,9012609	0,00974942	9441,80705
	100	100	99,9012609	0,00974942	9441,80705
	100	100	99,9012609	0,00974942	9441,80705



5	50	48,9	49,9247929	1,05020043	21651,7774
	50	49,1	49,9247929	0,68028328	21651,7774
	50	49,1	49,9247929	0,68028328	21651,7774
	50	49,2	49,9247929	0,5253247	21651,7774
	50	49,2	49,9247929	0,5253247	21651,7774
6	10	9,9	9,94361847	0,00190257	35016,3658
	10	10,1	9,94361847	0,02445518	35016,3658
	10	10	9,94361847	0,00317888	35016,3658
	10	10	9,94361847	0,00317888	35016,3658
	10	10	9,94361847	0,00317888	35016,3658
7	9	8,77	8,94408911	0,03030702	35391,442
	9	8,76	8,94408911	0,0338888	35391,442
	9	8,77	8,94408911	0,03030702	35391,442
	9	8,74	8,94408911	0,04165236	35391,442
	9	8,74	8,94408911	0,04165236	35391,442
8	5	4,13	4,94597167	0,66580977	36911,7277
	5	4,17	4,94597167	0,60213203	36911,7277
	5	4,16	4,94597167	0,61775147	36911,7277
	5	4,16	4,94597167	0,61775147	36911,7277
	5	4,16	4,94597167	0,61775147	36911,7277
9	0,02	0,02	-0,03168454	0,00267129	38849,1617
	0,02	0,02	-0,03168454	0,00267129	38849,1617
	0,02	0,02	-0,03168454	0,00267129	38849,1617
	0,02	0,02	-0,03168454	0,00267129	38849,1617
	0,02	0,02	-0,03168454	0,00267129	38849,1617
		Y		SCER	SCEL
		197,07		30,7612051	4311054,71

Annexe N° :4 Essai d Evaluation de la linaérité

Niveau	Xij	Yij	(Xij-XX)	(xij-xx)2	(Yij-YY)	(Yij-YY)2	(Xij-XX)(Yij-YY)
1	0	0,02	-1,6316	2,66211856	0,01	0,0001	-0,016316
	0	0,03		2,66211856	0,03	0,0009	-0,048948
	0	0,02		2,66211856	0,02	0,0004	-0,032632
	0	0,05		2,66211856	0,05	0,0025	-0,004079
	0	0,02		2,66211856	0,01	0,0001	-0,016316
2	0,6	0,61	-1,0316	1,06419856	0,61	0,3721	-0,629276
	0,6	0,69		1,06419856	0,69	0,4761	-0,711804
	0,6	0,61		1,06419856	0,61	0,3721	-0,629276



	0,6	0,63		1,06419856	0,63	0,3969	-0,649908
	0,6	0,64		1,06419856	0,64	0,4096	-0,660224
3	0,9	0,89	-0,7316	0,53523856	0,89	0,7921	-0,651124
	0,9	0,85		0,53523856	0,85	0,7225	-0,62186
	0,9	0,88		0,53523856	0,88	0,7744	-0,643808
	0,9	0,92		0,53523856	0,92	0,8464	-0,673072
	0,9	0,86		0,53523856	0,86	0,7396	-0,629176
4	1	1,03	-0,6316	0,39891856	1,03	1,0609	-0,650548
	1	1		0,39891856	1	1	-0,6316
	1	1,02		0,39891856	1,02	1,0404	-0,644232
	1	1,02		0,39891856	1,02	1,0404	-0,644232
	1	1,03		0,39891856	1,03	1,0609	-0,650548
5	5,6	5,66	3,9684	15,7481986	5,66	32,0356	22,461144
	5,6	5,65		15,7481986	5,65	31,9225	22,42146
	5,6	5,46		15,7481986	5,46	29,8116	21,667464
	5,6	5,59		15,7481986	5,59	31,2481	22,183356
	5,6	5,63		15,7481986	5,63	31,6969	22,342092
	x=	y=		SCEX		SCEY	SPEXY
	1,62	1,6316	si2 max= 0,003	102,043364		167,8231	101,236537

Annexe N°5 : essai de détermination de l'existence d'une pente significative

Niveau	Xij	Yij	Y	(Y-Yij)^2	(y-yy)^2
1	0	0,03	0,028	0,367236	18,3412338
	0	0,03		0	18,5818471
	0	0,03		0,367236	18,5818471
	0	0,03		0,367236	18,5818471
	0	0,02		0,379456	18,5818471
2	0,02	0,02	0,02	0,535824	18,4098204
	0,02	0,02		0,535824	18,5818471
	0,02	0,02		0,535824	18,5818471
	0,02	0,02		0,535824	18,5818471
	0,02	0,02		0,535824	18,5818471
3	0,6	0,61	0,61	0,0001	13,6949338
	0,6	0,61		0,0729	18,5818471
	0,6	0,61		0	18,5818471
	0,6	0,61		0,0729	18,5818471
	0,6	0,61		0,0729	18,5818471
4	0,78	0,8	0,8	0,0484	12,3247804
	0,78	0,8		0,0484	18,5818471



		0,78	0,8		0,0484	18,5818471
		0,78	0,8		0,0484	18,5818471
		0,78	0,8		0,0484	18,5818471
5	1	1,03	1,03	20,866624	10,7627738	
	1	1,03		20,866624	18,5818471	
	1	1,03		20,866624	18,5818471	
	1	1,03		0	18,5818471	
	1	1,03		20,866624	18,5818471	
6	5,6	5,4	4E-06	1,186647111	18,5818126	
	5,6	5,4	4E-06	1,186647111	18,5818126	
	5,6	5,4	4E-06	1,186647111	18,5818126	
	5,6	5,4	0	1,186647111	18,5818471	
	5,6	5,4	4E-06	1,186647111	18,5818126	
		Yy		SCER	SCEL	
		7,834		94,05761115	606,971951	

Annexe N° 6 :essai de vérification de la droite de régression

Niveau	Xij	yij	Y	(Yij-Y)^2	y^	(YIJ-Y^)^2	(y-y^)^2	(Y^ -yy)^2
1	0	0,03	0,028	0,002	-0,00153035	0,000994163	0,000872042	0,24913111
	0	0,03		0,002	-0,00153035	0,000994163	0,000872042	0,24913111
	0	0,03		0,002	-0,00153035	0,000994163	0,000872042	0,24913111
	0	0,03		0,002	-0,00153035	0,000994163	0,000872042	0,24913111
	0	0,02		0,0008	-0,00153035	0,000463556	0,000872042	0,24913111
2	0	0,02	0,02	0	0,01846505	0	9,09153E-05	0,2295703
	0	0,02		0	0,01846505	0	0,000340958	0,2295703
	0	0,02		0	0,01846505	0	0,000340958	0,2295703
	0	0,02		0	0,01846505	0	0,000340958	0,2295703
	0	0,02		0	0,01846505	0	0,000340958	0,2295703
3	0,6	0,61	0,61	0,0001	0,59833168	0	0,00013615	0,01014687
	0,6	0,61		0	0,59833168	0,00013615	0,358000799	0,01014687
	0,6	0,61		0,3721	0,59833168	0,00013615	0,358000799	0,01014687
	0,6	0,61		0,3721	0,59833168	0,00013615	0,358000799	0,01014687
	0,6	0,61		0,3721	0,59833168	0,00013615	0,358000799	0,01014687
4	0,8	0,8	0,8	0,64	0,77829029	0,000471312	0,000471312	0,07878704
	0,8	0,8		0	0,77829029	0,0004	0,605735774	0,07878704
	0,8	0,8		0,64	0,77829029	0,000471312	0,605735774	0,07878704
	0,8	0,8		0,64	0,77829029	0,000471312	0,605735774	0,07878704
	0,8	0,8		0,64	0,77829029	0,000471312	0,605735774	0,07878704



4	1	1,03	1,03	0	0,9982397	0,001008717	0,001008717	0,25064011
	1	1,03		0	0,9982397	0,001008717	0,996482499	0,25064011
	1	1,03		0	0,9982397	0,001008717	0,996482499	0,25064011
	1	1,03		0	0,9982397	0	0,996482499	0,25064011
	1	1,03		0	0,9982397	0,001008717	0,996482499	0,25064011
5	5,6	5,4	5,4	19,0969	5,39722792	7,68443E-06	0	24,0063538
	5,6	5,4		19,0969	5,39722792	0,0001	0	24,0063538
	5,6	5,4		19,0969	5,39722792	0,0001	0	24,0063538
	5,6	5,4		19,0969	5,39722792	0,0001	0	24,0063538
	5,6	5,4		19,0969	5,39722792	0,0001	0	24,0063538
	X=	5,4		SCEe		Scer		SCEL
	1,3	0,498		99,16098		0,011722028		124,123146

Annexe N°7 : essai de détermination de l'existence d'une pente significative

Niveau	Xij	Yij	(Xij-XX)	(xij-xx)²	(Yij-YY)	(Yij-YY)²	(Xij-XX)(Yij-YY)
1	0,6	0,61	-0,0035	0,0225	0,61	0,3721	-0,002135
	0,6	0,63		0,0225	0,63	0,3969	-0,002205
	0,6	0,61		0,0225	0,61	0,3721	-0,002135
	0,6	0,64		0,0225	0,64	0,4096	-0,00224
	0,6	0,59		0,0225	0,59	0,3481	-0,002065
2	0,8	0,78	0,1965	0,03861225	0,78	0,6084	0,15327
	0,8	0,69		0,03861225	0,69	0,4761	0,135585
	0,8	0,73		0,03861225	0,73	0,5329	0,143445
	0,8	0,79		0,03861225	0,79	0,6241	0,155235
	0,8	0,77		0,03861225	0,77	0,5929	0,151305
4	1	1,03	0,3965	0,15721225	1,03	1,0609	0,408395
	1	1		0,15721225	1	1	0
	1	1,02		0,15721225	1,02	1,0404	0
	1	1,02		0,15721225	1,02	1,0404	0
	1	1,03		0,15721225	1,03	1,0609	0
6	0	0,02	-0,6035	0,36421225	0,02	0,0004	-0,01207
	0	0,05		0,36421225	0,05	0,0025	-0,030175
	0	0,03		0,36421225	0,03	0,0009	-0,018105
	0	0,01		0,36421225	0,01	0,0001	-0,006035
	0	0,02		0,36421225	0,02	0,0004	-0,01207
	x=	y=		SCEX		SCEY	SPEXY



	0,75	0,6035		2,91268375		9,9401	1,058
--	------	--------	--	------------	--	--------	-------

Annexe N°8 essai de validation d'une pente significatif

Niveau	X _{ij}	Y _{ij}	Y	(Y-Y _{ij}) ²	(y-yy) ²
1	0	0,02	0,026	0,379456	18,3583684
	0	0,05		0	18,5818471
	0	0,03		0,367236	18,5818471
	0	0,01		0,391876	18,5818471
	0	0,02		0,379456	18,5818471
2	0,02	0,02	0,02	0,535824	18,4098204
	0,02	0,02		0,535824	18,5818471
	0,02	0,02		0,535824	18,5818471
	0,02	0,02		0,535824	18,5818471
	0,02	0,02		0,535824	18,5818471
3	0,6	0,61	0,636	0,0001	13,5031751
	0,6	0,63		0,0625	18,5818471
	0,6	0,61		0	18,5818471
	0,6	0,64		0,0576	18,5818471
	0,6	0,69		0,0361	18,5818471
	0,78	0,78	0,752	0,0576	12,6641084
	0,78	0,69		0,1089	18,5818471
	0,78	0,73		0,0841	18,5818471
	0,78	0,79		0,0529	18,5818471
	0,78	0,77		0,0625	18,5818471
5	1	1,03	1,02	20,866624	10,8284871
	1	1		21,141604	18,5818471
	1	1,02		20,958084	18,5818471
	1	1,02		0	18,5818471
	1	1,03		20,866624	18,5818471
6	5,66	5,598	0,003844	1,657227111	18,5487215
	5,65		0,002704	18,58184711	18,5585423
	5,46		0,019044	18,58184711	18,4180251
	5,59		0	18,58184711	18,5818471
	5,63		0,001024	18,58184711	18,5730199
		Y _y		SCER	SCEL
		7,834		164,5369956	606,971951

Annexe N°9 : essai de vérification de la validité de la droite de régression



Niveau	X _{ij}	y _{ij}	Y	(Y _{ij} -Y) ²	y [^]	(Y _{ij} -Y [^]) ²	(y-y [^]) ²	(Y [^] -yy) ²
1	0	0,02	0,02	0,00003	-0,00153	0,00046355	0,00075792	0,2423891
	0	0,05		0	-0,00153	0,00265537	0,00075792	0,2423897
	0	0,03		0,00001	-0,00153	0,00099416	0,00075792	0,2423897
	0	0,01		0,00026	-0,00153	0,00013294	0,00075792	0,2423891
	0	0,02		0,00003	-0,00153	0,00046355	0,00075792	0,2423891
2	0	0,02	0,02	0	0,018465	0,001535	0,00075792	0,2231003
	0	0,02		0	0,018465	0,001535	0,00034095	0,2231003
	0	0,02		0	0,018465	0,001535	0,00034095	0,2231003
	0	0,02		0	0,018465	0,001535	0,00034095	0,2231003
	0	0,02		0	0,018465	0,001535	0,00034095	0,2231003
3	0,6	0,61	0,63	0,0001	0,598331	0	0,00141890	0,0115630
	0,6	0,63		0,0001	0,598331	0,00100288	0,35800079	0,0115630
	0,6	0,61		0,3721	0,598331	0,00013615	0,35800079	0,0115630
	0,6	0,64		0,4096	0,598331	0,00173624	0,35800079	0,0115630
	0,6	0,69		0,4761	0,598331	0,00840308	0,35800079	0,0115630
4	0,8	0,78	0,75	0,6084	0,778290	0,002	0,00069117	0,0826506
	0,	0,69		0,00384	0,778290	0,002	0,60573577	0,0826506
	0,8	0,73		0,5329	0,778290	0,00233195	0,60573577	0,0826506
	0,8	0,79		0,6241	0,778290	0,00213711	0,60573577	0,0826506
	0,8	0,77		0,5929	0,778290	0,002	0,60573577	0,0826506
5	1	1,03	1,02	0,0001	0,998239	0,00200871	0,00047351	0,2574950
	1	1		0,0004	0,998239	0,00200871	0,99648249	0,2574950
	1	1,02		0	0,998239	0,00047351	0,99648249	0,2574950
	1	1,02		0	0,998237	0,00020087	0,99648249	0,2574950
	1	1,03		0,0001	0,998239	0,00100871	0,99648249	0,2574950
6	5	5,66	5,59	20,9580	5,657168	0,00350086	0,00350086	26,691359
	5	5,65		20,9580	5,647170	0,0001	0	26,588156
	5	5,46		20,9580	5,457214	0,0001	0	24,665269
	5	5,59		20,9580	5,587184	0,0001	0	25,973132
	5	5,63		20,9580	5,627175	0,0001	0	26,382348
	X=	Y=		SCEe		Scer		SCEL
	1,2	0,491		108,4114		0,025333019		134,386257



Annexe N°10 tableau Test de student



TEST DE COCHRAN

VALEURS CRITIQUES : 1% et 5 %

p	n = 2		n = 3		n = 4		n = 5		n = 6	
	1 %	5 %	1 %	5 %	1 %	5 %	1 %	5 %	1 %	5 %
1	-	-	0,995	0,975	0,979	0,959	0,959	0,906	0,937	0,877
3	0,993	0,967	0,942	0,871	0,883	0,798	0,834	0,746	0,793	0,707
4	0,968	0,906	0,864	0,768	0,781	0,684	0,721	0,629	0,676	0,590
5	0,928	0,841	0,788	0,684	0,696	0,598	0,633	0,544	0,588	0,506
6	0,883	0,781	0,722	0,616	0,626	0,532	0,564	0,480	0,520	0,443
7	0,838	0,727	0,664	0,561	0,568	0,480	0,508	0,431	0,466	0,397
8	0,794	0,680	0,615	0,516	0,521	0,438	0,463	0,391	0,423	0,360
9	0,754	0,638	0,573	0,478	0,481	0,403	0,425	0,358	0,387	0,329
10	0,718	0,602	0,536	0,445	0,447	0,373	0,393	0,331	0,357	0,303
11	0,684	0,570	0,504	0,417	0,418	0,348	0,366	0,308	0,332	0,281
12	0,653	0,541	0,475	0,392	0,392	0,326	0,343	0,288	0,310	0,262
13	0,624	0,513	0,450	0,371	0,369	0,307	0,322	0,271	0,291	0,243
14	0,599	0,492	0,427	0,352	0,349	0,291	0,304	0,255	0,274	0,232
15	0,575	0,471	0,407	0,333	0,332	0,276	0,288	0,242	0,259	0,220
16	0,553	0,452	0,388	0,319	0,316	0,262	0,274	0,230	0,246	0,208
17	0,532	0,434	0,372	0,305	0,301	0,250	0,261	0,219	0,234	0,198
18	0,514	0,418	0,356	0,293	0,288	0,240	0,249	0,209	0,223	0,189
19	0,496	0,403	0,343	0,281	0,276	0,230	0,238	0,200	0,214	0,181
20	0,480	0,389	0,330	0,270	0,265	0,220	0,229	0,192	0,205	0,174
21	0,465	0,377	0,318	0,261	0,255	0,212	0,220	0,185	0,197	0,167
22	0,450	0,365	0,307	0,252	0,246	0,204	0,212	0,178	0,189	0,160
23	0,437	0,354	0,297	0,243	0,238	0,197	0,204	0,172	0,182	0,155
24	0,425	0,343	0,287	0,235	0,230	0,191	0,197	0,166	0,176	0,149
25	0,413	0,334	0,278	0,228	0,223	0,185	0,190	0,160	0,170	0,144
26	0,402	0,325	0,270	0,221	0,215	0,179	0,184	0,155	0,164	0,140
27	0,391	0,316	0,262	0,215	0,209	0,173	0,179	0,150	0,159	0,135
28	0,382	0,308	0,255	0,209	0,202	0,168	0,173	0,146	0,154	0,131
29	0,372	0,300	0,248	0,203	0,196	0,164	0,168	0,142	0,150	0,127
30	0,363	0,293	0,241	0,198	0,191	0,159	0,164	0,138	0,145	0,124
31	0,355	0,286	0,235	0,193	0,186	0,155	0,159	0,134	0,141	0,120
32	0,347	0,280	0,229	0,188	0,181	0,151	0,155	0,131	0,138	0,117
33	0,339	0,273	0,224	0,184	0,177	0,147	0,151	0,127	0,134	0,114
34	0,332	0,267	0,218	0,179	0,172	0,144	0,147	0,124	0,131	0,111
35	0,325	0,262	0,213	0,175	0,168	0,140	0,144	0,121	0,127	0,108
36	0,318	0,256	0,208	0,172	0,165	0,137	0,140	0,118	0,124	0,106
37	0,312	0,251	0,204	0,168	0,161	0,134	0,137	0,116	0,121	0,103
38	0,306	0,246	0,200	0,164	0,157	0,131	0,134	0,113	0,119	0,101
39	0,300	0,242	0,196	0,161	0,154	0,129	0,131	0,111	0,116	0,099
40	0,294	0,237	0,192	0,158	0,151	0,126	0,128	0,108	0,114	0,097

p = Nombre de laboratoires à un niveau donné

n = Nombre de résultats d'essai par cellule



Annexes N°11 : tableau de students

TEST DE STUDENT (BILATERAL)

n	0.1 %	0.5 %	1 %	2.5 %	5 %	10 %
4	0,0000	0,0000	0,0000	0,0002	0,0008	0,0031
5	0,0003	0,0018	0,0035	0,0090	0,0181	0,0378
6	0,0009	0,0116	0,0286	0,0349	0,0564	0,0920
7	0,0135	0,0308	0,0440	0,0708	0,1020	0,1479
8	0,0290	0,0563	0,0750	0,1101	0,1478	0,1994
9	0,0489	0,0851	0,1082	0,1492	0,1909	0,2454
10	0,0714	0,1150	0,1414	0,1864	0,2305	0,2861
11	0,0953	0,1448	0,1736	0,2213	0,2667	0,3227
12	0,1198	0,1718	0,2043	0,2537	0,2996	0,3552
13	0,1441	0,2016	0,2333	0,2836	0,3293	0,3841
14	0,1680	0,2280	0,2605	0,3112	0,3568	0,4106
15	0,1912	0,2530	0,2859	0,3367	0,3818	0,4345
16	0,2136	0,2767	0,3098	0,3603	0,4048	0,4562
17	0,2350	0,2990	0,3321	0,3822	0,4259	0,4761
18	0,2556	0,3200	0,3530	0,4025	0,4455	0,4944
19	0,2752	0,3398	0,3725	0,4214	0,4636	0,5113
20	0,2939	0,3583	0,3909	0,4391	0,4804	0,5270
21	0,3118	0,3751	0,4062	0,4556	0,4961	0,5415
22	0,3288	0,3927	0,4243	0,4711	0,5107	0,5550
23	0,3450	0,4083	0,4398	0,4857	0,5244	0,5677
24	0,3605	0,4214	0,4543	0,4994	0,5373	0,5795
25	0,3752	0,4336	0,4680	0,5121	0,5495	0,5906
26	0,3893	0,4450	0,4810	0,5245	0,5609	0,6011
27	0,4027	0,4618	0,4933	0,5366	0,5717	0,6110
28	0,4156	0,4739	0,5050	0,5470	0,5819	0,6203
29	0,4279	0,4875	0,5162	0,5574	0,5916	0,6292
30	0,4397	0,4983	0,5268	0,5672	0,6008	0,6375
31	0,4510	0,5091	0,5369	0,5766	0,6095	0,6455
32	0,4618	0,5192	0,5463	0,5856	0,6178	0,6530
33	0,4722	0,5288	0,5557	0,5941	0,6257	0,6602
34	0,4821	0,5381	0,5646	0,6021	0,6333	0,6671
35	0,4917	0,5469	0,5730	0,6101	0,6405	0,6737
36	0,5009	0,5554	0,5811	0,6175	0,6474	0,6800
37	0,5098	0,5636	0,5889	0,6247	0,6541	0,6860
38	0,5184	0,5714	0,5963	0,6316	0,6604	0,6917
39	0,5266	0,5789	0,6033	0,6382	0,6665	0,6972
40	0,5345	0,5862	0,6104	0,6445	0,6724	0,7025
41	0,5422	0,5932	0,6170	0,6506	0,6780	0,7076
42	0,5496	0,5999	0,6234	0,6565	0,6834	0,7125
43	0,5568	0,6064	0,6296	0,6621	0,6886	0,7172
44	0,5637	0,6127	0,6355	0,6676	0,6936	0,7218
45	0,5704	0,6188	0,6412	0,6728	0,6983	0,7261
46	0,5768	0,6246	0,6468	0,6779	0,7032	0,7304
47	0,5831	0,6303	0,6521	0,6828	0,7077	0,7345
48	0,5892	0,6358	0,6573	0,6875	0,7120	0,7384
49	0,5951	0,6411	0,6623	0,6921	0,7161	0,7422
50	0,6008	0,6462	0,6672	0,6966	0,7201	0,7459
51	0,6063	0,6512	0,6719	0,7009	0,7240	0,7495
52	0,6117	0,6560	0,6765	0,7051	0,7281	0,7529
53	0,6169	0,6607	0,6809	0,7091	0,7319	0,7563
54	0,6220	0,6653	0,6852	0,7130	0,7355	0,7595
55	0,6269	0,6697	0,6894	0,7168	0,7390	0,7627
56	0,6317	0,6740	0,6934	0,7205	0,7424	0,7658
57	0,6364	0,6782	0,6974	0,7241	0,7459	0,7687
58	0,6410	0,6823	0,7012	0,7276	0,7489	0,7715
59	0,6454	0,6862	0,7049	0,7310	0,7520	0,7744