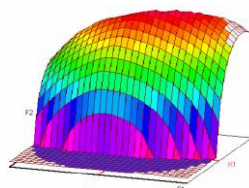


Année Universitaire : 2018-2019



Master Sciences et Techniques CAC Ageq
Chimométrie et Analyse Chimique : Application à la gestion de la qualité

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

Validation de la méthode de dosage des sulfates par spectrophotomètre UV visible pour une vérification de la teneur des sulfates dans les eaux embouteillées et l'eau de robinet.

Présenté par:

OMARI SALMA

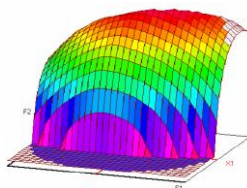
Encadré par:

- Pr. KANDRI RODI Adiba (FST Fès).**
- Mr. A.ELOUALTI (LREHM).**

Soutenu Le 17 juin 2019 devant le jury composé de:

- Pr. A.KANDRI RODI.**
- Pr. A. BEN TAMA.**
- Pr. A.MELIANI.**

Stage effectué au : Laboratoire régional d'épidémiologie et d'hygiène du milieu de Fès.



Master ST CAC Ageq

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

Nom et prénom : **OMARI Salma.**

Année Universitaire : **2018/2019.**

Titre: Validation de la méthode de dosage des sulfates par spectrophotomètre UV visible pour une vérification de la teneur des sulfates dans les eaux embouteillées et l'eau de robinet.

Résumé

La validation d'une méthode analytique consiste à démontrer avec un degré de confiance élevé qu'une méthode correspond à l'usage pour laquelle elle est prévue.

L'objectif de ce travail est la validation de la méthode de dosage des sulfates par spectrophotomètre UV-Visible.

La méthode proposée de dosage des sulfates par spectrophotométrie est linéaire dans une gamme de concentration de 2.5 à 30 mg/l avec un coefficient de corrélation égal à 0.9985. Elle est également spécifique, puisqu'aucune interférence n'a été observée, fidèle et juste, donc elle est valide pour être appliquée à l'analyse des sulfates dans l'eau avec un bon recouvrement.

Mots clés: Sulfate, validation, linéarité, fidélité, justesse.

Remerciement

C'est avec une certaine émotion et beaucoup de sincérité que je voudrais remercier toutes les personnes ayant soutenu et apprécié mon travail.

En premier lieu, je tiens à remercier de tout cœur mes chers parents qui m'ont toujours soutenus dans cette aventure et n'ont reculé devant aucune épreuve. Je leur serai toujours reconnaissante pour tout ce qu'ils ont bien voulu faire de moi. Je salue ici toutes leurs déterminations, leurs efforts et leurs sens du sacrifice.

Je tiens à remercier tout d'abord Monsieur **ELHADRAMI EL Mestafa** responsable du Master Chimiométrie et Analyse Chimique : Application à la gestion de la qualité.

Mes respectueux remerciements à Madame **KANDRI RODI Adiba** pour son encadrement, ses conseils et ses précieuses orientations qui m'ont aidé pour le bon déroulement de cette formation. Je la remercie également de sa patience, ses remarques qui m'ont guidé pour la rédaction de ce mémoire.

Je remercie également mon encadrant du stage Monsieur **EL AOUALTI Abdelaziz** et le responsable de laboratoire Monsieur **CHERIGUI Mohamed**, de m'avoir accueilli comme stagiaire au sien du laboratoire.

J'adresse mes sincères remerciements aux Pr. **A.BEN TAMA**, Pr. **A.MELIANI**, d'avoir accepté de juger mon travail, pour l'attention et le temps consacré à la lecture et au jugement de ce mémoire.

Liste des tableaux

Tableau 1: Gamme d'étalonnage des sulfates	19
Tableau 2: tableau représente les degrés de liberté (ddl) et les variances pour chaque source de variation pour la vérification de l'existence d'une pente significative.	25
Tableau 3: tableau représente les degrés de liberté (ddl) et les variances pour chaque source de variation pour la vérification de la validité de la droite de régression.	26
Tableau 4: Résultats des ajouts dosés pour l'étude de la spécificité	30
Tableau 5: résultats des calculs pour la spécificité.	30
Tableau 6: résultats de la linéarité.....	31
Tableau 7: résultats du test de Cochran.....	31
Tableau 8 : Résultats des calculs des paramètres.	32
Tableau 9: résultats de calcul de l'IC pour la pente.	32
Tableau 10: résultats de calcul de l'IC pour l'ordonnée à l'origine.	32
Tableau 11: Résultats des calculs.....	33
Tableau 12: Résultats des calculs.....	33
Tableau 13: Résultats de la fidélité.	34
Tableau 14: Test de Cochran.....	34
Tableau 15: Test d'homogénéité des moyennes	34
Tableau 16: Calcul statistique de la fidélité.	35
Tableau 17: Résultats de la répétabilité.....	35
Tableau 18: Résultats de la reproductibilité.....	35
Tableau 19: résultats obtenus pour la détermination de la limite de détection.	36
Tableau 20: Résultats de calcul de recouvrement.	37
Tableau 21: Test de Cochran.....	37
Tableau 22 : Résultats pour la vérification de la validité des moyennes	38
Tableau 23: vérification de l'homogénéité des moyennes	38
Tableau 24: Estimation du recouvrement moyen et de son intervalle de confiance :	39
Tableau 25: Résultats des mesures pour des solutions étalon de composition connue en sulfate (15mg/l).....	40
Tableau 26: Concentration moyenne de sulfate dans les eaux embouteillées et de robinet.....	42

Liste des annexes :

Annex 1: Table de Student	46
Annex 2: Table de Cochran.....	47
Annex 3: Table de Fisher.....	48
Annex 4: Table de Grubbs :	49

Liste des figures :

Figure 1 : Schéma représentant l'organigramme du LRDEHM	2
Figure 2 : Poudre de sulfate de cuivre hydraté.....	8
Figure 3: Cristaux de sulfate de Fer heptahydraté $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$	9
Figure 4: Sulfate de sodium	9
Figure 5: Cycle de vie d'une méthode d'analyse.	13
Figure 6: représentation graphique de la linéarité.	14
Figure 7: spectrophotomètre UV-visible à mono faisceau.....	18
Figure 8: Courbe d'étalonnage présentant l'absorbance en fonction de la concentration des sulfates en mg/l.....	22
Figure 9: Eau minérale embouteillée.	29
Figure 10: Carte de contrôle de la performance de la méthode de dosage des sulfates.	40
Figure 11: Histogramme des résultats obtenus.	43
Schéma 1: Principe de la loi de Beer-Lambert.....	18

Sommaire

I. Introduction :	1
II. Présentation de LRDEHM de Fès	2
1) Historique et Présentation du lieu de stage :	2
2) Organigramme nominatif du L.R.D.E.H.M de FES :	2
3) Missions du laboratoire :	3

PARTIE I :

A. Partie bibliographique :	3
I. Réglementation sur la qualité des eaux destinées à la consommation humaine :	3
1) Normes marocaines relatives à la qualité de l'eau potable :	3
II. Alimentation en eau potable au Maroc :	4
1) Les ressources en eau au Maroc :	5
2) Exploitation de service d'eau potable :	5
III. Les types d'eaux destinées à la consommation humaine :	5
1) L'eau de robinet de la ville de Fès :	5
2) Les eaux en bouteille commercialisées au Maroc :	6
IV. Les sulfates :	7
1) Les sulfates dans l'eau :	7
2) Quelques formes des sulfates :	8
3) Origine et sources de contamination :	10
4) Traitement permettant de réduire les teneurs en sulfates dans les eaux :	10
5) Effets sur la santé :	11
6) Absorption, distribution et excrétion des sulfates par l'organisme :	11
7) Méthodes d'analyses des sulfates :	12
B. Protocole pour la validation des méthodes :	13
I. La validation :	13
II. Cycle de vie d'une méthode d'analyse :	13
III. Critères de validation :	14
1) La spécificité :	14
2) La linéarité :	14

3) La fidélité :	15
4) La justesse :	15
5) La limite de détection/la limite de quantification :	15
IV. Les cartes de contrôles :	16
V. Définition de quelques termes statistiques :	16
1) La moyenne :	16
2) La variance :	16
3) L'écart type :	17
4) Coefficient de variation :	17
C. Matériels et méthodes :	17
I. Matériels et méthodes :	17
1) Echantillonnage :	17
2) Méthode de dosage des sulfates :	17
II. Le spectrophotomètre UV visible :	18
1) Transmittance :	18
2) Absorbance.....	19
3) Loi de Beer Lambert	19
III. Description de la procédure :	19

PARTIE II :

D. Validation de la méthode de dosage des sulfates :	20
I. ETUDE DE LA SPECIFICITE :	20
1) Test des ajouts dosés :	20
2) Calculs et résultats :	20
II. Etude de la linéarité de la courbe d'étalonnage :	21
1) Vérification de l'homogénéité des variances des niveaux, test de COCHRAN :	22
2) Calcul des paramètres :	23
3) Détermination des intervalles de confiance pour la pente et l'ordonnée à l'origine :.	23
4) Tests d'adéquation du modèle linéaire.....	24
III. ETUDE DE LA FIDELITE :	26
1) Vérification de l'homogénéité des moyennes des trois niveaux :	26
2) Estimation de l'écart type de répétabilité et de la fidélité intermédiaire :	27
IV. CALCUL DES LIMITES DE DETECTIONS ET DE QUANTIFICATION	28

1) Détermination sur blanc :	28
V. ETUDE DE LA JUSTESSE :	28
E. VERIFICATION DE LA TENEUR EN SULFATES DANS DIFFERENTES EAUX EMBOUTEILLES ET DANS L'EAU DE ROBINET :	29

PARTIE III :

F. Résultats et discussion :	30
I. ETUDE DE LA SPECIFICITE :	30
II. Etude de la linéarité de la courbe d'étalonnage :	30
1) Vérification de l'homogénéité des variances des niveaux, test de COCHRAN :	31
2) Calcul des paramètres :	32
3) Détermination des intervalles de confiance pour la pente et l'ordonnée à l'origine :.	32
4) Tests d'adéquation du modèle linéaire :	33
III. ETUDE DE LA FIDELITE :	33
1) Test d'homogénéité des variances :	34
2) Vérification de l'homogénéité des moyennes des trois niveaux :	34
3) Calcul de répétabilité et de reproductibilité.	35
4) Estimation de la répétabilité :	35
5) Estimation de la reproductibilité :	35
IV. CALCUL DES LIMITES DE DETECTIONS ET DE QUANTIFICATION :	36
V. ETUDE DE LA JUSTESSE :	36
1) Calcul du taux de recouvrement et vérification de l'homogénéité des variances :	37
2) Vérification de la validité des moyennes :	37
3) Estimation du recouvrement moyen et de son intervalle de confiance :	39
VI. Réalisation de la carte de contrôle :	39
G. VERIFICATION DE LA TENEUR EN SULFATES DANS DIFFERENTES EAUX EMBOUTEILLES ET DANS L'EAU DE ROBINET :	42

I. Introduction :

L'eau est l'élément liquide le plus répandu sur la surface de la Terre. Elle est indispensable à toute forme de vie sur la planète. L'homme est composé de 65 % d'eau, les plantes à plus de 85 %, côté quantité, il est recommandé de boire environ 8 verres d'eau par jour, ce qui fait 1,5 à 2 litres par jour, sachant que cette quantité peut facilement augmenter selon la température extérieure, selon les efforts physiques et selon l'état physiologique, aussi, une femme enceinte ou une femme allaitante va avoir des besoins hydriques augmentés, donc, l'eau tient une grande place dans la vie de l'homme mais peut également causée des maladies en cas d'absence d'hygiène par exemple. On peut citer les différentes maladies hydriques causées par la consommation d'eau contaminée comme l'Anémie, l'Hépatite et la Fluorose.

C'est pour cette raison que l'eau doit être analysée et testée quasiment en permanence, afin de s'assurer qu'elle est conforme aux limites de qualité définies, et parmi ces tests, on trouve le contrôle de la teneur en sulfates.

Les personnes qui ne sont pas habituées à boire de l'eau avec un niveau important de sulfate peuvent souffrir de déshydratation et de diarrhées en buvant celle-ci, les enfants sont plus sensibles au sulfate que les adultes et encore plus les bébés.

Le niveau maximum des sulfates suggéré par l'OMS dans les lignes directrices de la qualité demandée pour l'eau destinée à la consommation, d'après les accords de Genève en 1993 (mise à jours en 2006) est de 500 mg/l.

C'est la raison pour laquelle nous sommes intéressés au laboratoire d'entamer la validation de la méthode de dosage des sulfates par spectrophotométrie, dans le but d'avoir une méthode apte à l'emploi prévu.

Cette méthode pourra être utilisée pour des éventuels dosages de différentes matrices d'eaux.

Ce rapport comportera deux partis essentiels : la première consiste à la validation de la méthode de dosage des sulfates, la deuxième partie sera consacrée à la comparaison de la concentration des sulfates dans les eaux embouteillées et les eaux de robinet.

II. Présentation de LRDEHM de Fès

1) Historique et Présentation du lieu de stage :

Existant depuis les années 1980, le laboratoire régional de diagnostic épidémiologique et d'hygiène du milieu (LRDEHM) constitue une structure d'appui indispensable pour la surveillance épidémiologique notamment en ce qui concerne le contrôle d'eau et l'hygiène alimentaire. Il permet de détecter les sources de contamination en cas d'épidémie, de renforcer les actions d'hygiène et d'assainissement, ainsi que de minimiser les risques hygiéniques pour la santé de l'homme et de son environnement.

Actuellement il existe 42 LDEHM, le laboratoire de Fès fait partie des 11 laboratoires régionaux qui ont vu le jour à partir des années 90.

Relevant de la direction régionale de la santé de Fès-Meknès, le laboratoire a montré durant son processus d'assurance qualité qu'il est capable de fournir des résultats satisfaites répondant aux normes en vigueur (ISO17025).

2) Organigramme nominatif du L.R.D.E.H.M de FES :

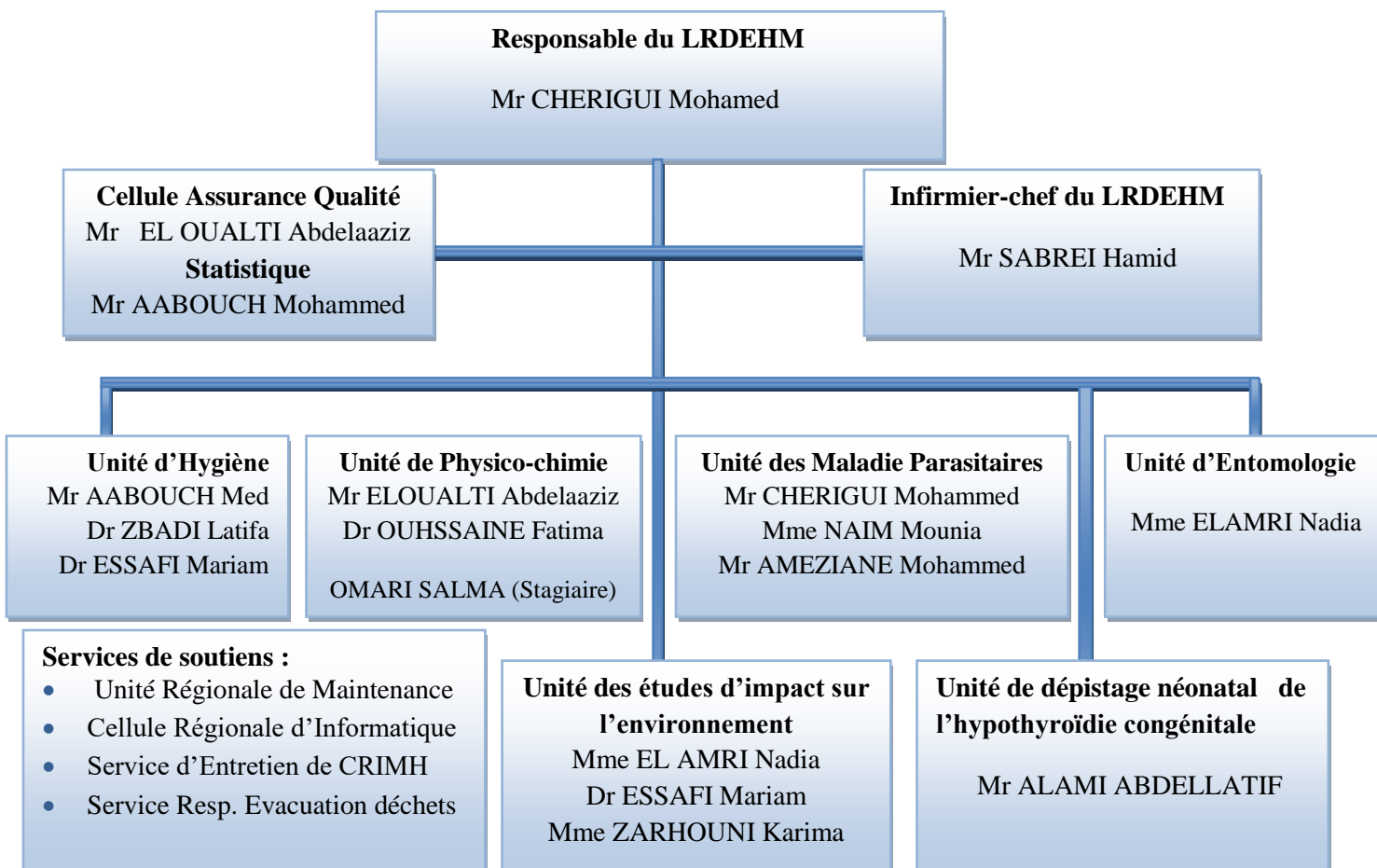


Figure 1 : Schéma représentant l'organigramme du LRDEHM

3) Missions du laboratoire :

Les missions de ce laboratoire sont essentiellement le soutien au programme de prévention et la lutte contre les maladies infectieuses et transmissibles et l'appui technique (diagnostic et confirmation des maladies) pour les structures de soins de santé de base.

A. Partie bibliographique :

I. Réglementation sur la qualité des eaux destinées à la consommation humaine :

La production et la distribution de l'eau potable sont encadrées par une réglementation stricte qui impose des normes définissant la qualité exigible de l'eau destinée à la consommation humaine. La volonté première est de fournir à l'utilisateur une eau de qualité sanitaire, garantie contre tous les risques, immédiats ou à long terme, réels, potentiels ou même simplement supposés. Il s'agit ensuite d'offrir une eau de qualité organoleptique, agréable à boire, claire, inodore et équilibrée en sels minéraux.

1) Normes marocaines relatives à la qualité de l'eau potable :

La qualité des eaux distribuées est définie par des normes marocaines qui se réfèrent aux réglementations marocaines en vigueur (l'article 59 et 60 de la loi 10-95, l'article 14 du décret n°2-05-1326) relatif aux eaux à usage alimentaire, les recommandations de l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) (directives établies en 1983) et la réglementation internationale.

a. Norme marocaine NM 03.7.001 :

Cette norme fixe les exigences auxquelles doit satisfaire la qualité des eaux d'alimentation humaine. Elle définit l'eau potable comme étant toute eau destinée à la boisson et/ou utilisée pour la préparation, le conditionnement ou la conservation des denrées alimentaires destinées au public, quel que soit le mode de production et de sa distribution.

Les critères de qualité aux quels doit répondre l'eau potable sont spécifiés.

Selon la NM 03.7.001, l'eau potable ne doit contenir, ni quantité dangereuse, ni substances chimiques nocives pour la santé, ni micro-organismes, et doit être aussi agréable à boire que les circonstances le permettent. ^[1]

b. Norme marocaine NM 03.7.002 :

La norme marocaine 03.7.002 se réfère à la norme marocaine relative aux spécifications des eaux d'alimentation humaine NM 03.7.001. Elle définit le contrôle et la surveillance des eaux desservies pour l'alimentation humaine et fixe la fréquence d'échantillonnage et les types d'analyses nécessaires à cette fin.

La norme 03.7.002 a précisé aussi les différents paramètres qu'il faut analyser d'une manière régulière pour assurer la surveillance et le contrôle de la qualité de l'eau. Elle les a classés en trois types d'analyse à savoir :

- Analyse de type I :

C'est une analyse effectuée à l'entrée du système de distribution et à l'intérieur du réseau de distribution au niveau de certains points judicieusement choisis. Elle comprend les paramètres suivants :

La température, le pH, le chlore résiduel, les organo-éléptiques (goût, couleur...), les coliformes totaux, les coliformes fécaux et les germes totaux à 22 et 37°C.

- Analyse de type II :

C'est une analyse de surveillance effectuée sur chaque captage, à l'entrée du système de distribution si l'eau subit un traitement outre que celui de la désinfection et à l'intérieur du réseau de distribution quand s'y effectue un mélange d'eau ou en cas d'analyses de confirmation d'une pollution bactérienne.

En plus des paramètres de qualité compris dans l'analyse de type I, l'analyse de type II comprend les paramètres de qualité suivants:

La conductivité, l'ammonium, les nitrites, les nitrates, l'oxydabilité au permanganate de potassium, le dénombrement des spores des clostridiums sulfito-réducteurs et le dénombrement des streptocoques fécaux.

- Analyse de type III :

Appelée analyse complète, est utilisée pour les mêmes fins que l'analyse de type II, sauf pour la confirmation de la pollution bactérienne à l'intérieur du réseau de distribution, et sert également à l'étude des ressources en eau que l'on se propose à utiliser pour l'approvisionnement public en eau. Elle comprend les paramètres suivants :

- Tous les paramètres pour lesquels une valeur maximale admissible est fixée par les normes applicables à l'eau d'alimentation humaine en vigueur au moment du prélèvement.
- Tout paramètre de qualité qui, compte tenu des caractéristiques particulières de l'alimentation en eau de l'agglomération considérée, peut contribuer à une meilleure évaluation hygiénique de l'eau destinée à l'alimentation humaine.
- Et tout paramètre de qualité nécessaire à l'évaluation de la balance ionique.^[1]

II. Alimentation en eau potable au Maroc :

L'alimentation en eau potable est l'ensemble des équipements, des services et des actions qui permettent, en partant d'une eau brute, de produire une eau conforme aux normes de potabilité en vigueur, distribuée ensuite aux consommateurs.

Au Maroc le traitement se fait par l'ONEE, et la distribution des eaux potable se fait par trois opérateurs (régies, ONEE et les sociétés délégataires).

1) Les ressources en eau au Maroc :

Les ressources en eau au Maroc sont principalement des ressources conventionnelles (eaux de surface et souterraine). Pourtant des ressources en eau non conventionnelles telles que la réutilisation des eaux usées traitées et le dessalement de l'eau de mer se développent de plus en plus.

Les ressources en eau au Maroc sont, en moyenne, d'environ 22 milliards de m³ par an. Les ressources en eau mobilisables sont de 20 milliards de m³ dont 16 milliards sont des eaux de surface et 4 milliards des eaux souterraines. Les usages de l'eau se répartit suivant la proportion suivante : 83 % pour l'agriculture et 17 % pour l'industrie et l'eau potable.^[2]

2) Exploitation de service d'eau potable :

Il existe trois catégories d'opérateurs au Maroc :

- * Les concessionnaires (40% de la population urbain) ;
- * Les régies (35%) ;
- * L'opérateur national ONEE (25%).

Le secteur de distribution d'eau gérer par le ministre de l'intérieur, il s'agit de 11 régies autonomes et de quatre sociétés délégataires.

Les 11 régies autonomes se présentent comme suit :

Sept régies de distribution d'eau, d'électricité et d'assainissement : ce sont les régies de RADDEF de Fès, RADEEM de Meknès, RAK de Kenitra, RADEES de Safi, RADEEJ d'El-Jadida, RADEEL de Larache et RADEEMA de Marrakech.

Quatre régies de distribution d'eau et d'assainissement: ce sont les régies de RAMSA d'Agadir, RADEEO d'Oujda, RADEEC de Stat et RADEET de Béni Mellal.

Les quatre sociétés délégataires sont LYDEC de Casablanca, REDAL de Rabat-salé, AMENDIS Tanger et AMENDIS Tétouan.^[2]

III. Les types d'eaux destinées à la consommation humaine :

1) L'eau de robinet de la ville de Fès :

La salubrité de l'eau au Maroc est régie par un organisme national ONEE et au niveau local par la RADEEF.

Les facteurs critiques pour l'analyse de l'eau sont, le niveau de chlorides, la conductivité électrique, la turbidité, l'odeur, et le contenu bactérien. D'après un rapport d'analyse du 6 janvier 2015, toutes les mesures pour Fès sont bien meilleures que les standards Marocains et

dans de nombreux cas meilleurs que de nombreuses villes occidentales. Les analyses ont fait ressortir environ 115 mg/l pour les chlorures et 24.6 mg pour les sulfates (Le maximum permis par la législation est : 750 mg/l pour les chlorures et 500mg/l pour les sulfates), un pH de 7,58.

Du chlore (ou composés chlorures) dans l'eau potable est un indicateur qu'un montant suffisant de chlore a été ajouté initialement à la station pour protéger des bactéries et certains virus pendant le stockage et le transport. Sa présence corrélée à une non-présence de contaminants mesure ainsi la potabilité de l'eau. L'eau de robinet de Fès doit présenter un taux minimal de chlore de 0.2 mg/l. Les recommandations de l'organisation ONUsienne de santé sont d'un maximum de 0.5 mg/l.

Pour l'Office, la ville de Fès est alimentée par deux ressources, à savoir la nappe de Saïss (ressource principale composée de 33 forages et 2 sources) avec un débit global de 1.600 l/s, et la station de traitement des eaux de l'oued Sebou avec une capacité de production de 1.700 l/s. On le sait, pour garantir la production d'eau potable répondant aux normes nationales en vigueur en débit suffisant, les services de l'Office se trouvent dans l'obligation d'appliquer un traitement poussé.

2) Les eaux en bouteille commercialisées au Maroc :

En 2013, la consommation moyenne d'eau en bouteille au Maroc est de 18 litres par habitant, ce qui représente un total de 450 millions de litres. Il existe au Maroc huit marques locales d'eaux minérales. Deux opérateurs, les eaux minérales d'Oulmès (70%) et la Société de thermalisme marocaine Sotherma (20%) captent ensemble environ 90% du marché.

a. Marché des eaux minérales marocaines :

Le secteur de l'eau embouteillée au Maroc se développe, puisque sa croissance se situe entre 10 et 12% par an. Le Marocain ne consomme que très peu d'eau minérale, 18 litres habitant et par an, cela augure un fort potentiel de développement du secteur.

Le marché marocain de l'eau en bouteille est assez concentré et difficile à pénétrer de par les investissements lourds à engager. Toutefois, de nouveaux opérateurs ont pu trouver leurs places ces dernières années.

Le groupe Amhal a mis sur le marché en 2003 une eau de table sous la marque Mazine. Les eaux minérales Alkarama, filiale du groupe Chaâbi, a lancé une eau de source naturelle en 2007 sous la marque Aîn Soltane. Coca-Cola Company a commercialisé deux eaux de table sous les marques Ciel et Bounaqua. En 2010, le groupe de Brasseries du Maroc a commercialisé l'eau de source Aîn Ifrane qui provient de la région d'Ifrane.

Créée en 1968, la Sotherma a été la première société à commercialiser de l'eau minérale au Maroc avec la marque Sidi Harazem. Les eaux minérales d'Oulmès exploitent les sources Lalla Haya, Sidi Ali Chérif et Hamou Agamgam et commercialise les marques d'eau

minérale naturelle Sidi Ali et Ain Atlas, l'eau minérale naturelle gazeuse Oulmès et l'eau de table Bahia.

Le reste est importé, essentiellement de France, par les sociétés Drinks (Cristaline, Vittel et Contrex, des eaux minérales, Perrier et Vichy, des eaux gazeuses), par Foods & Goods (San Pellegrino, une eau gazeuse) et Bourchanin (Evian, une eau minérale naturelle plate).

Il faut savoir que les eaux minérales et eaux gazéifiées importées sont taxées à 25% en termes de droits de douane. Le marché demeure relativement protégé contre l'importation.

b. Les marques marocaines d'eaux minérales

✚ Aïn Atlas :

Aïn Atlas, dernière-née dans le paysage des Eaux Minérales d'Oulmès, aspire à la même notoriété que ses autres consœurs. Elle puise toute sa force à partir de la source Hammou Guemguem, non loin d'Oulmès.

✚ Aïn Ifrane :

L'eau minérale naturelle Aïn Ifrane, naît dans les montagnes de la région d'Ifrane, dans le Moyen Atlas, à 1713 mètres d'altitude.

✚ Aïn Soltane :

Aïn Soltane est une eau minérale marocaine produite par la société des eaux Al Karama.

✚ Bahia :

Bahia est une eau de table marocaine produite par les Eaux Minérales d'Oulmès. Bahia occupe le premier rang sur le segment des eaux de table.

✚ Oulmes :

L'eau minérale Oulmès est une eau minérale naturellement gazeuse à la source, un cas unique au Maroc.

✚ Sidi Ali :

L'eau de la source Sidi Ali est née dans les profondeurs des montagnes du Moyen Atlas au Maroc. Créée en 1978.

IV. Les sulfates :

Un sulfate est un sel de l'acide sulfurique H_2SO_4 . On appelle ion sulfate l'anion SO_4^{2-} . La formation du sulfate résulte d'une combinaison de l'acide sulfurique avec une base.

1) Les sulfates dans l'eau :

Les sulfates (SO_4) peuvent être trouvés dans presque toutes les eaux naturelles. L'origine de la plupart des composés sulfates est la dissolution du gypse ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$), l'oxydation des minerais de sulfites, la présence de schistes, ou de déchets industriels.

Le sulfate est un des éléments majeurs des composés dissouts dans l'eau de pluie. Des concentrations importantes en sulfate dans l'eau que nous buvons peuvent avoir un effet laxatif important combiné avec le calcium et le magnésium, les deux composés majeurs de la

dureté de l'eau. Le sulfate peut être attaqué par une bactérie qui le réduit en sulfure d'hydrogène (H_2S).

Le niveau maximum de sulfate suggéré par l'OMS dans les lignes directrices de la qualité demandée pour l'eau destinée à la consommation, d'après les accords de Genève en 1993 est de 500 mg/l. Les normes de l'Union Européenne qui sont plus récentes, 1998, complètes et strictes que les normes de l'OMS suggérant un maximum de 250 mg/l en sulfates dans l'eau destinée à la consommation humaine.

2) Quelques formes des sulfates :

a. Sulfate de cuivre

Le composé chimique ionique ou sel anhydre blanc formé par le cation cuivre(II) et l'anion sulfate, caractérisé par la formule chimique $CuSO_4$.

Le sulfate de cuivre anhydre $CuSO_4$ est blanc (grisâtre par ses impuretés). Il est hygroscopique et bleuit au contact de l'eau ou de la vapeur d'eau en formant le pentahydrate $CuSO_4 \cdot 5H_2O$. Cette propriété d'hydratation où la transformation du corps chimique anhydre en composé hydraté est corrélative d'un changement de coloration caractéristique explique son usage comme test de la présence d'eau dans un liquide, un milieu aérosol ou l'air ambiant, il est également facilement soluble dans l'eau.

Les solutions concentrées ou diluées des sulfates de cuivre anhydre ou hydratés ont une coloration bleue du fait de la présence d'ions Cu_2^+ hydratés, dispersés dans l'eau.^[3]

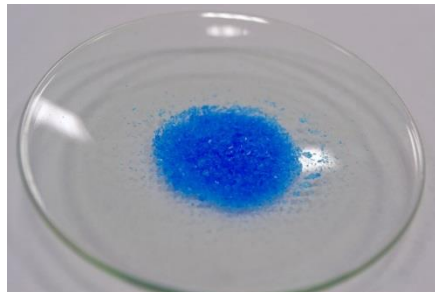


Figure 2 : Poudre de sulfate de cuivre hydraté.

b. Sulfate de fer :

Le sulfate de fer, dont la formule chimique est $FeSO_4$, est un sulfate d'altération puisqu'il est la résultante de l'oxydation de certains minéraux exposés à l'air humide, comme par exemple la marcassite ou la pyrite.

Le sulfate de fer est donc un sulfate ferreux, plus ou moins cristallisé de façon naturelle, et particulièrement présent :

- Aux abords des mines.
- Dans certaines grottes où l'on peut le découvrir sous forme de stalactites et de stalagmites.

Selon la température ambiante, le sulfate de fer se dissout dans l'eau et se cristallise par refroidissement. Plus la température de l'eau est élevée, moins il faut de volume d'eau pour dissoudre 100 g de sulfate. ^[4]



Figure 3: Cristaux de sulfate de Fer heptahydraté $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$

c. Sulfate de sodium :

Le sulfate de sodium est un composé chimique courant formé d'un ion sulfate et de deux ions sodium.

Lorsqu'il est à l'état anhydre, il prend l'apparence d'un solide cristallin blanc de formule chimique Na_2SO_4 dont la forme naturelle est la thénardite des minéralogistes.

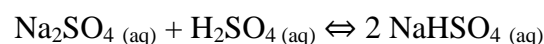
Ce sel était autrefois dénommé sel sec ou sel desséché de Glauber, car il provenait d'une lente dessiccation à l'étuve du sulfate de sodium décahydraté, $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, connu sous le nom de sal mirabilis glauberi, simplifié en sel de Glauber par les anciens chimistes. ^[5]



Figure 4: Sulfate de sodium

Étant dérivé d'un acide fort (acide sulfurique H_2SO_4) et d'une base forte (hydroxyde de sodium NaOH ou bicarbonate de sodium), c'est un sel neutre dont la solution aqueuse est de $\text{pH} = 7$.

Le sulfate de sodium peut réagir en solution aqueuse. Il réagit notamment avec une quantité équivalente d'acide sulfurique pour former un sel d'acide selon un équilibre chimique, comme dans la réaction suivante :



3) **Origine et sources de contamination :**

a. **Au niveau des ressources en eau :**

Les sulfates sont naturellement présents dans divers minéraux. Le sulfate de calcium est la forme la plus souvent retrouvée dans les ressources en eau. Les concentrations les plus élevées dans les eaux souterraines sont généralement d'origine naturelle.

Les sulfates peuvent également avoir une origine anthropique, et être présents dans l'eau via les effluents industriels et les dépôts d'origine atmosphérique. ^[6]

b. **Au niveau des étapes de traitement des eaux :**

L'origine de sulfate présent dans l'eau pendant son traitement provient de sulfate d'aluminium (alun) qui est utilisé comme réactif chimique dans l'étape de coagulation. L'acide sulfurique peut être utilisé comme réactif chimique lors de l'étape d'acidification. ^[6]

4) **Traitement permettant de réduire les teneurs en sulfates dans les eaux :**

Parmi les traitements qui permettent une diminution des teneurs en sulfates dans l'eau on trouve :

a. **Les résines échangeuses d'anions :**

L'échange d'ions est un procédé dans lequel les ions d'une certaine charge contenus dans une solution sont éliminés de cette solution par adsorption sur un matériau solide (l'échangeur d'ions), pour être remplacés par une quantité équivalente d'autres ions de même charge émis par le solide.

b. **Les méthodes de déminéralisation membranaire utilisables:**

L'osmose inverse (OI) :

L'osmose est un phénomène de diffusion entre deux solutions de concentration différente, à travers une membrane perméable ou semi-perméable. Le solvant passe de la solution la moins concentrée vers la plus concentrée, la substance dissoute suit le trajet inverse. On inverse le processus en appliquant une pression supérieure à la pression osmotique. L'OI ne peut être pratiquée qu'à des pressions plus élevées que les pressions osmotiques de l'eau d'alimentation.

Alors que la pression osmotique des eaux saumâtres est relativement faible (1,4 et 3,4 bars pour 4,0 g/l de solution de sulfate de calcium et de chlorure de sodium), celle de l'eau de mer est relativement élevée (27 bars pour 3,5 g/l de chlorure de sodium).

La nano filtration :

La teneur en sulfates dans l'eau peut être réduite par la nanofiltration. La méthode est l'adoucissement partiel sans utilisation de produits chimiques de régénération, elle est utilisée afin de réduire les composants non désirés dans leur intégralité ou en partie et s'applique généralement à une pression de moins de 7 bars, ce qui réduit la consommation d'énergie.

La nanofiltration est une technologie membranaire, qui par son mode de fonctionnement et de construction est très semblable à l'osmose inverse. Une membrane de nanofiltration retient principalement les ions bivalents et les grosses molécules.

5) Effets sur la santé :

Les principaux effets physiologiques provoqués par l'ingestion de grandes quantités de sulfates sont la purgation et l'irritation gastro-intestinale. Les eaux ayant des teneurs en sulfate de magnésium supérieures à 1 000 mg/l ont un effet purgatif chez les adultes. Des concentrations plus faibles peuvent agir sur les bébés nourris à la bouteille et sur les adultes qui n'ont pas l'habitude de boire une eau sulfatée.

La présence de sulfates dans l'eau potable peut aussi donner à celle-ci un goût perceptible. Le seuil gustatif des divers sulfates (sels) semble être égal ou supérieur à 500 mg/l pour la population en général, mais les personnes sensibles peuvent trouver un goût déplaisant à une eau ayant une teneur moins élevée en sulfates.

L'objectif fixé à des fins esthétiques pour les sulfates est donc ≤ 500 mg/l. Vu la possibilité d'effets physiologiques nocifs à une concentration plus élevée, il est aussi recommandé d'avertir les autorités compétentes si la concentration de sulfates d'une source d'eau potable dépasse 500 mg/l.

6) Absorption, distribution et excrétion des sulfates par l'organisme :

a. Absorption :

Selon une étude réalisée chez sept volontaires, une proportion d'au moins 30 % environ d'une dose de 13,9 g de sulfate de magnésium heptahydraté radioactif administrée par voie orale était récupérée dans les urines dans les 24 heures ^[7]. Lors d'une étude semblable, au cours de laquelle cinq hommes en santé absorbèrent 18,1 g de sulfate de sodium décahydraté, la dose était récupérée à 43,5 % dans les urines dans les 24 heures ^[8]. La dose alimentaire de sulfates de calcium ou de magnésium administrée à des rats mâles adultes Wistar était absorbée à 73 % environ. Mais la quantité ingérée, la nature du contre-anion et la présence de certaines composantes alimentaires influent sur l'absorption des sulfates ^[9]. Les faibles doses sont généralement bien absorbées; cependant, quand la dose augmente (comme, par exemple, pour provoquer une purgation), la capacité d'absorption est probablement dépassée et une bonne partie de la dose est excrétée dans les selles.

b. Distribution :

La teneur sérique en sulfates va chez l'humain de 1,4 à 4,8 mg/100 ml, la moyenne étant environ de 3,1 mg/100 ml. Les sulfates sont présents dans tous les tissus organiques, les concentrations les plus élevées se rencontrent dans les tissus conjonctifs, sous forme de chondroïtine-sulfate ^{[10] [11]}, et dans les régions qui participent activement au métabolisme de la formation des os et des dents. ^[12]

c. Excrétion :

Les excédents de sulfate sanguin sont rapidement éliminés par excrétion dans les urines, mais une partie peut être excrétée dans la bile et le fluide pancréatique ^{[13] [14]}, par ailleurs, il peut se produire une certaine réabsorption dans le tube urinaire proximal, en particulier quand les quantités de sulfates ingérées sont assez grandes pour saturer les sites de réabsorption tubulaire ^[15]. Chez l'humain, environ 800 mg de soufre élémentaire sont éliminés chaque jour dans les urines, en comparaison de 140 mg dans les selles.

7) Méthodes d'analyses des sulfates :

a. Méthode néphélométrique :

La néphélométrie est une des techniques de mesure de la teneur des particules en suspension. Elle fait partie de la photométrie des milieux troubles. Elle consiste à mesurer la lumière diffusée à 90° d'angle par rapport à la lumière incidente. Il est généralement constitué d'une source de lumière blanche ou de lumière infrarouge.

Les sulfates sont précipités en milieu chlorhydrique à l'état de sulfate de baryum. Le précipité ainsi obtenu est stabilisé à l'aide d'une solution de Tween 20 ou de polyvinyl-pyrrolidone. Les suspensions homogènes sont mesurées au spectromètre.

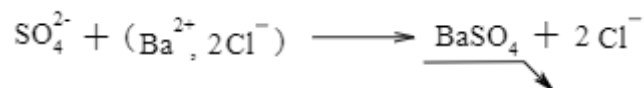
b. Méthode gravimétrique :

L'analyse gravimétrique décrit un ensemble de méthodes d'analyse chimique quantitative effectuée en déterminant par pesée, la masse d'un produit recherché. La méthode consiste à transformer une espèce soluble en un composé insoluble, dans un milieu déterminé. Le précipité formé est pesé ce qui permet de quantifier l'espèce soluble dans le milieu de départ. L'espèce chimique ne devra pas :

- Etre soluble dans le milieu réactionnel.
- Absorber d'autres ions, ni une quantité inconnue de solvant.

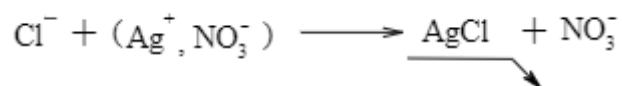
Mais elle devra bien cristalliser pour faciliter la filtration, donc son isolation.

Dans notre cas, les sulfates (SO_4^{2-}) peuvent être dosés après les avoir précipitées sous forme de BaSO_4 par addition d'une solution de chlorure de baryum (BaCl_2)



BaSO_4 est très peu soluble dans l'eau, il précipite sans adsorption de molécules d'eau de cristallisation, mais il peut adsorber des ions étrangers, il est alors nécessaire de bien le laver avant le sécher.

Il est également possible de doser les ions Cl^- et les précipitant sous forme AgCl (très peu soluble) par addition d'une solution de nitrate d'argent (AgNO_3).



B. Protocole pour la validation des méthodes :

I. La validation :

La validation d'une méthode consiste à démontrer, avec un degré de confiance élevé et sous une forme documentée, que la méthode permet d'obtenir un résultat analytique qui atteint les spécifications définies à l'avance et donner aussi au laboratoire et aux autorités compétentes la garantie que chaque mesure est suffisamment proche de la valeur vraie inconnue de l'échantillon analysé ou bien comprise entre une limite acceptable, une fois que la méthode est validée. La validation de la méthode analytique doit apporter la confiance pour les laboratoires dans les résultats qui seront trouvés et qui sont utilisés pour prendre des décisions critiques correspondant à différentes situations.

Cette validation se fait suivant une démarche, dite classique, en examinant différents critères statistiques, à savoir :

- La spécificité
- La linéarité
- La fidélité
- La justesse
- Les limites de détection et de quantification

II. Cycle de vie d'une méthode d'analyse :

La mise en œuvre d'une procédure de dosage peut se décomposer essentiellement en quatre phases successives :

- Une phase de sélection qui permet de définir les objectifs et les conditions opératoires initiales.
- Une phase de développement, avec ou sans optimisation au moyen de plans d'expériences.
- Une phase de validation précédée, selon les cas, d'une phase de pré validation.
- Une phase d'application en routine, incluant le plus souvent une validation en routine et parfois une validation partielle.

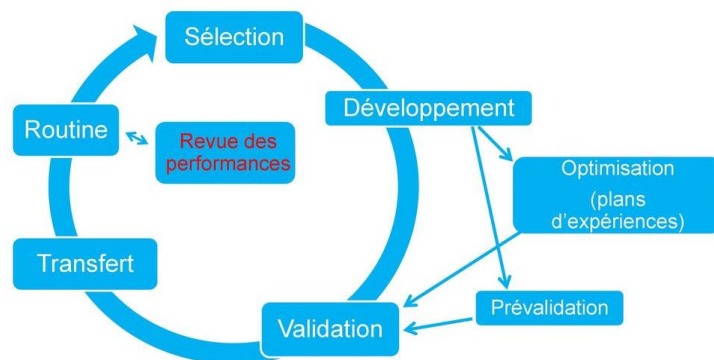


Figure 5: Cycle de vie d'une méthode d'analyse.

La validation d'une méthode doit donc s'inscrire comme un élément intervenant après le développement d'une nouvelle procédure d'analyse, et de ce fait ses performances vont évoluer au cours des différentes phases de son cycle de vie. La confiance que l'on peut accorder aux résultats analytiques va considérablement évoluer au cours des deux premières phases pour aller vers une confiance accrue dont le bien-fondé est attesté en phase de validation. Rappelons toutefois que l'objectif de la procédure analytique n'est pas sa validation mais bien son utilisation en routine. Par conséquent, cet usage en routine doit nécessairement s'accompagner de la mise en place d'un système de contrôle de qualité (QC) dont les objectifs sont d'une part la validation des résultats obtenus sur les échantillons inconnus, d'autre part le contrôle de la pérennité des performances de la procédure analytique lors de son exploitation.

III. Critères de validation :

1) La spécificité :

La spécificité d'une procédure analytique est sa capacité à établir l'existence de la substance à analyser en présence d'autres composants présents. Il s'agit de démontrer que la substance analysée au sein de la matrice est l'analyte recherché. La spécificité se fonde sur une absence d'interférences. Elle sera estimée par la méthode des ajouts dosés en calculant les grandeurs ajoutées sur des matériaux d'essai analysés avant et après les ajouts.

2) La linéarité :

La linéarité d'une procédure analytique est sa capacité à l'intérieur de l'intervalle de dosage à fournir des résultats directement proportionnel à la concentration des substances présentes dans l'échantillon.

Cette étude a pour but de déterminer la droite d'étalonnage qui caractérise le domaine de travail. La droite est déterminée expérimentalement, où l'on porte y, une quantité mesurée (DO, aire d'un pic chromatographique...), en fonction de x la concentration connue d'une série d'étalon

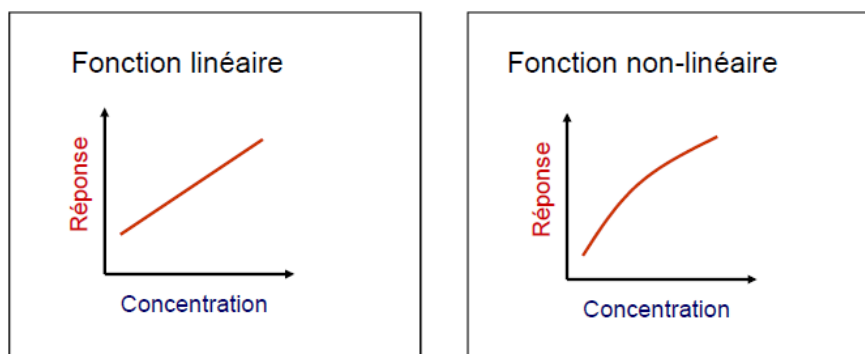


Figure 6: représentation graphique de la linéarité.

Le nombre de points de la gamme dépend du domaine de travail, il est toutefois souhaitable d'utiliser au moins cinq solutions (niveau de concentration) dont les concentrations sont régulièrement réparties sur tout le domaine de travail et de procéder à des séries pour chaque niveau (minimum 3 séries par niveau).

3) La fidélité :

La fidélité est l'étroitesse d'accord entre une série de mesures obtenues dans des conditions prescrites à partir de prises d'essais multiples provenant d'un même échantillon homogène.

Elle est exprimée sous forme de :

Répétabilité :

Même méthode, même laboratoire, même opérateur, même équipement et pendant un court intervalle de temps.

Reproductibilité intra-laboratoire (fidélité intermédiaire) :

Même méthode, même laboratoire, différents opérateurs, différents équipements et différents jours.

4) La justesse :

La justesse est l'aptitude d'une méthode à fournir des résultats exempts d'erreur systématique. Elle exprime aussi l'étroitesse de l'accord entre la valeur trouvée et la valeur qui est reconnue comme valeur de référence.

5) La limite de détection/la limite de quantification :

La limite de détection est la plus petite quantité du composé à doser pouvant être détectée mais non nécessairement quantifiée comme exacte. La limite de détection est un paramètre des essais limites.

La limite de quantification est la plus petite quantité du composé pouvant être dosé par la méthode.

Le plus souvent dans la pratique, la limite de quantification est plus pertinente que la limite de détection, cette dernière étant par convention 1/3 de la première.

Il existe plusieurs approches permettant d'estimer les limites de détection et de quantification :

- Détermination sur blanc
- Approche par l'étude de linéarité
- Approche graphique

IV. Les cartes de contrôles :

La carte de contrôle est l'un des outils de base utilisé pour la maîtrise statistique des procédés. C'est une représentation graphique qui est une suite d'images de la production, elle permet de visualiser la variabilité du procédé en distinguant les causes de variabilité aléatoires (ou normales, au sens statistique du terme) des causes assignables. Son utilisation permet entre autre de dire si le procédé est sous contrôle (variabilité due uniquement à des causes aléatoires), et donc de prévoir sa performance, ou si le procédé est hors contrôle (présence de causes assignables).

Une carte de contrôle est obtenue en portant sur un graphique les résultats des analyses sur l'axe des Y et le temps (habituellement les jours) sur l'axe des X. sur ce même graphique, on trace quatre droites horizontales. Les deux premières à $\pm 2 \sigma$, seront prisent comme des limites de surveillances ($+2 \sigma$ LSS et -2σ LSI) et les deux autres, à $\pm 3 \sigma$, représenterons les deux limites de contrôle (inférieur et supérieur).

Théoriquement, si dans l'intervalle $\pm 2 \sigma$ on trouve 95.5% des valeurs et dans l'intervalle $\pm 3 \sigma$ on trouve 99,7%, on peut dire qu'on est proche de la réalité. Pour une analyse donnée, si le résultat trouvé est entre $\pm 2 \sigma$, c'est une indication que « tout est bon».

Le procédé sera ainsi sous contrôle statistique permettant seulement à 4.5% des point (environ 1 pour 20) d'être à l'extérieur de l'intervalle $\pm 2 \sigma$ et seulement 0.3% (environ 3 pour 1000) d'être à l'extérieur de l'intervalle $\pm 3 \sigma$.

Un bon fonctionnement veut dire que l'appareil doit nous afficher des valeurs exactes d'absorbance et par conséquent des concentrations correctes.

V. Définition de quelques termes statistiques :

1) La moyenne :

La moyenne arithmétique d'une liste de nombres réels x_i est la somme des valeurs divisée par le nombre de valeurs n. elle renseigne le centre de gravité d'une distribution des valeurs d'une variable.

Son expression mathématique s'écrit :

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum x_i$$

2) La variance :

La variance est le paramètre de dispersion le plus courant, elle représente l'écart des résultats par rapport à leur moyenne dans une population, elle s'estime comme suit :

$$s^2 = \frac{\sum_1^n (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}$$

3) L'écart type :

En mathématiques, l'écart type est une mesure de la dispersion des valeurs d'un échantillon statistique exprimé dans les mêmes unités que les résultats. Il est défini comme la racine carrée de la variance.

L'écart type est donné par :

$$S = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}$$

4) Coefficient de variation :

Le coefficient de variation est défini par le rapport entre l'écart-type et la moyenne, il n'a pas d'unité et facilite considérablement l'interprétation des résultats, il est souvent exprimé en pourcentage.

$$CV (\%) = \frac{S}{\bar{x}} * 100$$

C. Matériels et méthodes :

I. Matériels et méthodes :

1) Echantillonnage :

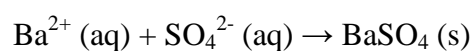
Les eaux embouteillées à analyser ont été collectées de la ville de Fès d'épiciers et des grandes surfaces, l'acheminement des échantillons depuis les différents points de la collecte jusqu'au laboratoire a été réalisé d'une manière conforme en gardant une température ambiante.

2) Méthode de dosage des sulfates :

La méthode qu'on adopte au laboratoire pour le dosage des sulfates dans les eaux d'alimentation humaine est analysée par spectrophotométrie.

Les sulfates sont alors précipités en milieu chlorhydrique à l'état de sulfate de baryum. Le précipité ainsi obtenu est stabilisé à l'aide d'une solution de tween 20 ou de polyvinylpyrrolidone. Les suspensions homogènes sont mesurées au spectromètre à une longueur d'onde 650 nm.

Réaction de dosage :



II. Le spectrophotomètre UV visible :

La technique de spectrophotométrie est basée sur la propriété de la matière, et plus particulièrement de certaines molécules, d'absorber certaines longueurs d'ondes du spectre UV-visible. Elle permet de réaliser des dosages grâce à la loi de **Beer-Lambert** qui montre une relation de proportionnalité entre l'absorbance et la concentration, aussi bien qu'une étude structurale des complexes par l'étude des spectres d'absorption.



Figure 7: spectrophotomètre UV-visible à mono faisceau.

Schéma général de l'appareil :



Schéma 1: Principe de la loi de Beer-Lambert.

Un spectrophotomètre est un appareil qui comporte :

- Une source de radiations polychromatique
- Un monochromateur capable d'extraire une radiation monochromatique
- L'échantillon à tester
- Un photodétecteur

1) Transmittance :

Considérons un faisceau d'intensité I_0 . Il traverse un milieu absorbant d'épaisseur L et ressort avec une intensité I . La transmittance d'un milieu est le rapport : $T = \frac{I}{I_0}$

L'intensité d'une radiation est une énergie et s'exprime en watt/m²

T dépend de nombreux paramètres : L 'épaisseur, la longueur d'onde de la radiation traversant le milieu et la nature du milieu. ^[17]

2) Absorbance

L'absorbance est la grandeur : $A = \log\left(\frac{I_0}{I}\right)$ [17]

3) Loi de Beer Lambert

Lorsqu'un milieu transparent de longueur L absorbe une radiation, l'intensité varie selon la loi de Beer Lambert : $I = I_0 * e^{-\epsilon.L}$

ϵ Est un coefficient d'extinction qui dépend de la longueur d'onde et du milieu traversé. [17]

III. Description de la procédure :

a. Matériel :

- Un spectrophotomètre marque JENWAY, Domaine visible.
- Matériel courant de laboratoire.
- Cuves adéquates (en quartz) de 10 mm.

b. Réactifs :

- Solution d'acide chlorhydrique au 1/10.
- Solution de polyvinyl-pyrrolidone ou de tween 20 à 25%.
- Solution de chlorure de baryum stabilisée :
 - Chlorure de baryum stabilisé : 10g
 - Solution de tween 20 à 25 % : 20ml
 - Eau distillée : 100ml
- Solution étalon de sulfate de sodium à 150 mg/L de SO_4^{2-} :
 - Sulfate de sodium anhydre : 0.221g
 - Eau distillée : 1000ml

c. Gamme d'étalonnage :

Dans une série de fioles de 50 ml, introduire successivement :

C (en mg de SO_4^{2-} /l)	0	2,5	3	9	21	30
Solution étalon à 150 mg de SO_4^{2-} /l (en ml)	0	0.8	1	3	7	10
Acide chlorhydrique au 1/10 (ml)	1	1	1	1	1	1
Solution de chlorure de baryum stabilisée (en ml)	5	5	5	5	5	5
Eau distillée (en ml)	44	43.2	43	41	37	34
Volume total (en ml)	50	50	50	50	50	50

Tableau 1: Gamme d'étalonnage des sulfates

d. Dosage des échantillons :

Préparer dans les mêmes conditions un tube témoin en remplaçant l'eau analysé par l'eau distillée, agiter et laisser se reposer 15 min, agiter de nouveau et effectuer les lectures au spectrophotomètre à la longueur d'onde de 650 nm en tenant compte de la valeur lue pour le témoin. Se reporter à la courbe d'étalonnage.

D. Validation de la méthode de dosage des sulfates :

I. ETUDE DE LA SPECIFICITE :

1) Test des ajouts dosés :

Ce test permet de vérifier que la méthode mesure l'intégralité de l'analyte. Le plan d'expérience se base sur des ajouts dosés du composé recherché. Il ne peut s'appliquer que sur les méthodes n'étant pas sensibles aux effets matrices. Il s'agit de retrouver de façon significative les grandeurs ajoutées sur des matériaux d'essai analysés avant et après les ajouts.

Effectuer des ajouts dosés variables sur n matériaux d'essai. La concentration initiale en analyte des matériaux d'essai, et les ajouts dosés sont choisis de façon à couvrir le domaine d'application de la méthode. Ces matériaux d'essais doivent être constitués des types de matrices appelées à être analysées en routine.

Il est conseillé de préparer les ajouts à partir de solutions étalons indépendantes, de façon à éviter toute erreur systématique. ^[16]

2) Calculs et résultats :

Le principe de la mesure de la spécificité consiste à étudier la droite de régression $r = a + b.v$ et vérifier que la pente b est équivalente à 1 et que l'ordonnée à l'origine a est équivalente à 0.

Etude de la droite de régression $r = a + b.v$:

Les paramètres de la droite de régression sont obtenus à partir des formules suivantes :

$$\text{Moyenne des grandeurs ajoutées } \bar{v} : \bar{v} = \frac{\sum_{i=1}^n v_i}{n}$$

$$\text{Moyenne des grandeurs retrouvées } \bar{r} : \bar{r} = \frac{\sum_{i=1}^n r_i}{n}$$

$$\text{Estimation de la pente } b : b = \frac{\sum (v_i - \bar{v})(r_i - \bar{r})}{\sum (v_i - \bar{v})^2}$$

$$\text{Estimation de l'ordonnée à l'origine } a : a = \bar{r} - b\bar{v}$$

$$\text{Valeur de régression à l}'i_{\text{ème}} \text{ matériau de référence } \hat{y} : \hat{y} = a + b v_i$$

$$\text{Ecart-type résiduelle : } S_{res} = \sqrt{\frac{\sum (r_i - \hat{r}_i)^2}{(n - 2)}}$$

$$\text{Ecart-type sur la pente : } S_b = S_{res} \sqrt{1 / \sum (v_i - \bar{v})^2}$$

$$\text{Ecart-type sur l'ordonnée à l'origine : } S_a = S_{res} \sqrt{\frac{1}{n} + \frac{\bar{v}^2}{\sum (v_i - \bar{v})^2}}$$

a. Exploitation des résultats :

Il s'agit de conclure l'absence d'interférences à une spécificité acceptable. Ceci est vrai si la droite de recouvrement $\mathbf{r} = \mathbf{a} + \mathbf{b.v}$ est équivalente à la droite $\mathbf{y=x}$.

Pour cela, deux tests sont réalisés :

- Test de l'hypothèse de la pente \mathbf{b} de la droite de recouvrement équivalente à $\mathbf{1}$.
- Test de l'hypothèse de l'ordonnée à l'origine \mathbf{a} équivalente à $\mathbf{0}$.

Ces hypothèses sont testées à l'aide d'un test de Student associé au risque d'erreur de 5%.

Soit $T_{\text{critique, bilatérale}} [ddl ; 5\%]$ correspondant à une variable bilatérale de Student associé au risque d'erreur de 5% pour un nombre ddl de degrés de liberté.

b. Calculs :

- Calcul du critère de comparaison sur la pente 1 : $T_{obs} = \frac{|b-1|}{S_b}$
- Calcul du critère de comparaison sur l'ordonnée à l'origine à 0 : $T'_{obs} = \frac{|a|}{S_a}$
- Calcul de la valeur critique de Student : $T_{\text{critique, bilatérale}} [p-2 ; 5\%]$
Avec, p : nombre de répétition pour chaque ajout dosé.

Interprétation :

- Si T_{obs} est inférieur à T_{critique} alors la pente de la droite de régression est équivalente à 1.
- Si T'_{obs} est inférieur à T_{critique} alors l'ordonnée à l'origine de la droite de régression est équivalente à 0.

II. Etude de la linéarité de la courbe d'étalonnage :

L'étalonnage a été effectué avec des solutions étalons de sulfate dont les concentrations variaient de 2.5 mg/l à 30 mg/l. la lecture a été effectuée par un Spectrophotomètre UV visible à une longueur d'onde = 650 nm. La courbe d'étalonnage (Absorbance en fonction de la concentration de sulfate) obtenue après régression linéaire des points expérimentaux a présenté une bonne linéarité coefficient de régression $R^2 = 0.9985$

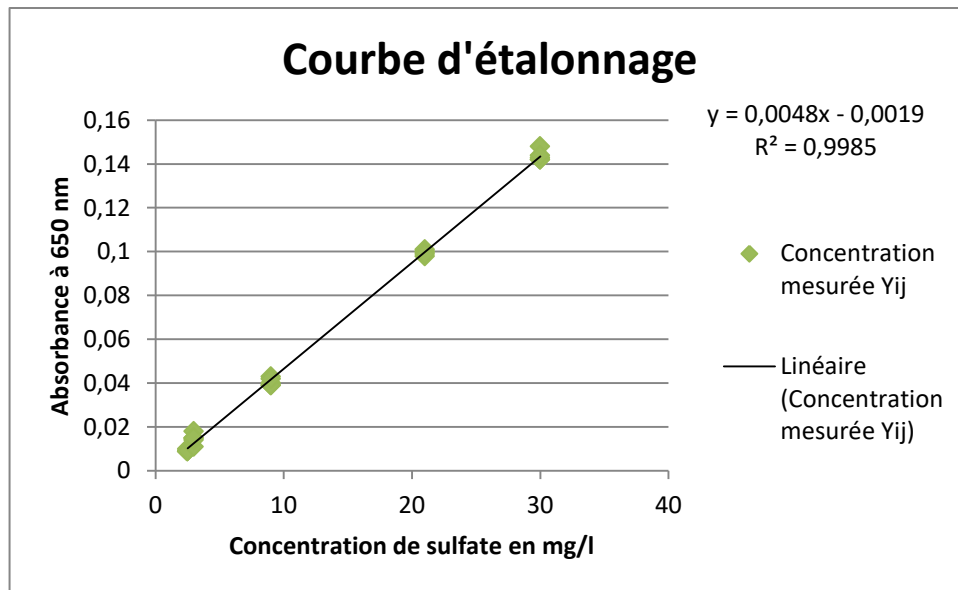


Figure 8: Courbe d'étalonnage présentant l'absorbance en fonction de la concentration des sulfates en mg/l.

Pour réaliser la régression linéaire il faut suivre les étapes suivantes :

- Vérification de l'homogénéité des variances des niveaux.
- Calcul des paramètres (la pente, l'ordonnée à l'origine, le coefficient de corrélation).
- Détermination des variances de la pente et de l'ordonnée à l'origine.
- Détermination des intervalles de confiance pour la pente et l'ordonnée à l'origine.
- Tests d'adéquation du modèle linéaire.
 - * Vérification de l'existence d'une pente significative.
 - * Vérification de la validité de la droite de régression.

1) Vérification de l'homogénéité des variances des niveaux, test de COCHRAN :

Pour effectuer des calculs de régression. Il est nécessaire de vérifier l'homogénéité des variances entre les différents niveaux selon le test de Cochran. Le test de Cochran a été développé pour répondre à une question bien précise : les variances sont-elles homogènes ou la variance la plus élevée est-elle différente des autres à un risque α choisi ($\alpha=5\%$).

La statistique calculée C_{obs} est : $C_{obs} = \frac{S^2_{max}}{\sum S_i^2}$

Cette statistique calculée est comparée avec une valeur C_{crit} lu dans la table de Cochran pour un risque α et pour un nombre de répétition (n) et pour (p) niveau.

Règle de décision :

- ✚ $C_{obs} < C_{crit}$ alors les variances sont du même ordre de grandeur.
- ✚ $C_{obs} \geq C_{crit}$ alors le maximum des variances est significativement plus grand que les autres.

2) Calcul des paramètres :

Avant de calculer les paramètres on définit comme suit les grandeurs suivantes :

$\sum \sum = \sum_{i=1}^p \sum_{j=1}^n$ Avec i : indice d'un niveau et j : indice de la série au sein d'un même niveau

N nombre total des mesures $N=n*p$

Moyenne des x_{ij} Pour la série i : $\bar{x} = \frac{\sum_{j=1}^n x_{ij}}{n}$

Moyenne des y_{ij} pour la série i : $\bar{y} = \frac{\sum_{j=1}^n y_{ij}}{n}$

Moyenne générale des x_{ij} : $\bar{x} = \frac{\sum \sum x_{ij}}{N}$

Moyenne générale des y_{ij} : $\bar{y} = \frac{\sum \sum y_{ij}}{N}$

Somme des carrées des écarts pour x_{ij} : $SCE_x = \sum \sum (x_{ij} - \bar{x})^2$

Somme des carrées des écarts pour y_{ij} : $SCE_y = \sum \sum (y_{ij} - \bar{y})^2$

Somme des produits des écarts : $SPE_{xy} = \sum \sum (x_{ij} - \bar{x})(y_{ij} - \bar{y})$

La pente : $a = \frac{SPE_{xy}}{SCE_x}$

L'ordonnée à l'origine : $b = \bar{y} - a\bar{x}$

Le coefficient de corrélation : $r = \frac{SPE_{xy}}{\sqrt{SCE_x SCE_y}}$

L'écart-type de la pente : $Sa = \sqrt{\frac{Sr^2}{SCE_x}}$

L'écart-type de l'ordonnée à l'origine : $Sb = \sqrt{Sr^2 \left(\frac{1}{N} + \frac{\bar{x}^2}{SCE_x} \right)}$

L'écart-type des résidus : $Sr = \sqrt{\frac{SCE_y - aSPE_{xy}}{N-2}}$

3) Détermination des intervalles de confiance pour la pente et l'ordonnée à l'origine :

Un intervalle de confiance encadre une valeur réelle que l'on cherche à estimer. Les valeurs vraies de a et b sont données par les expressions suivantes :

Pour la pente : **IC = a ± t(95%, N - 2) * Sa**

Pour l'ordonnée à l'origine : **IC = b ± t(95%, N - 2) * Sb**

t (95%, N-2) : le coefficient de Student pour un seuil de confiance de 95% et N-2 degrés de liberté.

4) Tests d'adéquation du modèle linéaire.

a. Vérification de l'existence d'une pente significative.

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

Le test utilisé dans ce cas est le test de Fisher dont la formule est la suivante :

$$F = \frac{Sl^2}{Sr^2} > F(\alpha; 1; N - 2)$$

Avec :

S_l^2 : variance de régression (linéaire)

S_r^2 : variance résiduelle

$F_{(\alpha; 1; N-2)}$ lu dans la table de Fisher

α : le risque choisi 5%

N : nombre total de résultats

Règle de décision :

- ✚ Si le test est significatif c'est-à-dire si cette inégalité est vérifiée ($F_1 > F_{(\alpha; 1; N-2)}$) on conclut l'existence d'une pente, donc à une dépendance linéaire au seuil de probabilité considéré (risque α).
- ✚ Si le rapport F_1 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.

Pour effectuer ces calculs on aura besoin des variances résiduelles et de régression linéaire

$$\text{Erreur Totale} = \text{Erreur Résiduelle} + \text{Erreur due à la Régression}$$

Cette équation est écrite sous la forme de Somme des carrés des écarts

$$SCE_t = SCE_r + SCE_l$$

Avec :

- Somme totale des écarts à la moyenne : $SCE_t = \sum \sum (y_{ij} - \bar{y})^2$
- Somme des carrés des écarts résiduels : $SCE_r = \sum \sum (y_{ij} - \bar{y})^2$
- Somme des carrés des écarts dus à la régression : $SCE_l = \sum \sum (\hat{y}_{ij} - \bar{y})^2$
 \hat{y}_{ij} réponse prédite par le modèle pour la solution x_{ij} : $\hat{y}_{ij} = ax_{ij} + b$

Les degrés de liberté (ddl) et les variances pour chaque source de variation sont regroupés dans le tableau suivant :

Sources de variation	SCE	ddl	Variances
Résiduelle	SCE_r	N-2	$Sr^2 = \frac{SCE_r}{N-2}$
Régression linéaire	SCE_l	1	$Sr^2 = \frac{SCE_l}{1}$
Totale	SCE_t	N-1	

Tableau 2: tableau représente les degrés de liberté (ddl) et les variances pour chaque source de variation pour la vérification de l'existence d'une pente significative.

b. Vérification de la validité de la droite de régression :

Ce test a pour objectif de vérifier la validité de la droite de régression 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.

Le test utilisé dans ce cas est le test de Fisher dont la formule est la suivante :

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

Avec :

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

S_e^2 : variance expérimentale

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

α : le risque choisi 5%

N : nombre total de résultats d'analyse

P : nombre de niveau

Règle de décision :

- ✚ Si le test n'est pas significatif l'erreur du modèle est négligeable, c'est-à-dire si cette inégalité est vérifiée ($F_l < F_{(\alpha; p-2; N-p)}$) on conclut que 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 déclarer la dernière solution étalon et de refaire le test.

Dans ce cas, on a :

$$\text{Erreur Résiduelle} = \text{Erreur Expérimentale} + \text{Erreur due au modèle}$$

Cette équation est écrite sous la forme de Somme des carrés des écarts

$$SCE_r = SCE_e + SCE_{nl}$$

Avec :

- Somme totale des écarts résiduels : $SCEr = \sum \sum (y_{ij} - \hat{y}_{ij})^2$
 - Somme des carrés des écarts dus à une erreur expérimentale : $SCEe = \sum \sum (y_{ij} - \bar{y}_i)^2$
 - Somme des carrés des écarts dus à une erreur du modèle : $SCEnl = \sum \sum (\bar{y}_{ij} - \hat{y}_{ij})^2$
- \bar{y} représente la moyenne du niveau i

Les degrés de liberté (ddl) et les variances pour chaque source de variation sont regroupés dans le tableau suivant :

Sources de variation	SCE	Ddl	Variances
Expérimentale	SCE_e	N-p	$Se^2 = \frac{SCE_e}{N-p}$
Erreur modèle (non linéaire)	SCE_{nl}	p-2	$Snl^2 = \frac{SCE_{nl}}{p-2}$
Résiduelle	SCE_r	N-2	$Sr^2 = \frac{SCE_r}{N-2}$

Tableau 3: tableau représente les degrés de liberté (ddl) et les variances pour chaque source de variation pour la vérification de la validité de la droite de régression.

III. ETUDE DE LA FIDELITE :

Pour étudier la fidélité nous avons effectué des analyses sur un niveau la gamme d'étalonnage de concentration de 27mg/l. Avec trois opérateurs différents (p=3) dans un court intervalle de temps chacun d'eux réalise le même nombre de répétitions (n=5) sur l'échantillon sujet d'étude.

On procède comme suite :

- Vérification de l'homogénéité des variances par un test de Cochran.
- Vérification de l'homogénéité des moyennes par un test de Grubbs.
- Calcul de répétabilité et de reproductibilité.

1) Vérification de l'homogénéité des moyennes des trois niveaux :

L'homogénéité des moyennes est vérifiée par le test de Grubbs, et ceci pour vérifier que les erreurs inter et intra- groupe ne diffèrent pas, ce test doit être non significatif au seuil de 5%.

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

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

C'est-à-dire,

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

Avec :

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

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

S_{y_i} : L'écart-type déterminé sur les p moyenne. y_i

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

2) Estimation de l'écart type de répétabilité et de la fidélité intermédiaire :

L'écart type de répétabilité est calculé par la formule suivante :

$$S_r = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n S_i^2}{p}}$$

L'écart type de la fidélité intermédiaire est calculé par la formule suivante:

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

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

➤ Estimation de répétabilité et de la fidélité intermédiaire :

La répétabilité ou limite de répétabilité qui est l'écart maximum au niveau de confiance de 95% entre deux résultats obtenues dans des conditions de répétabilité est calculée par la formule suivante:

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

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

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

Remarque: Si $FI < 0$, on prend $FI = r$.

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

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

IV. CALCUL DES LIMITES DE DETECTIONS ET DE QUANTIFICATION

1) Détermination sur blanc :

Cette méthode peut s'appliquer quand l'analyse des blancs donne des résultats présentant un écart type non nul.

Procéder à l'analyse de **n** matériaux d'essai assimilés à des blancs, **n** étant supérieur ou égal à 10.

Calculer la moyenne des résultats x_i obtenus : $\bar{x}\text{blanc} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n}$

Calculer l'écart type des résultats x_i obtenus : $S\text{ blanc} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x}\text{blanc})^2}{n-1}}$

A partir de ces résultats on définit conventionnellement la limite de détection par la formule : $LD = \bar{x}\text{blanc} + (3 * S\text{ blanc})$

A partir de ces résultats on définit conventionnellement la limite de quantification par la formule : $LQ = \bar{x}\text{blanc} + (10 * S\text{ blanc})$

V. ETUDE DE LA JUSTESSE :

Cette étude statistique s'effectue sur les recouvrements entre les concentrations « retrouvées » et introduites :

- En calculant le taux de recouvrement selon la formule suivante :

$$R\% = \left(\frac{\text{Concentration retrouvée}}{\text{Concentration introduite}} \right) * 100$$

- En vérifiant l'homogénéité des variances avec un test de Cochran.
- En vérifiant aussi la validité des moyennes (homogénéité des moyennes).
- En estimant le recouvrement moyen et son intervalle de confiance.

$$IC (R) = R\text{ moy} \pm \frac{t(\alpha; N - 1)}{\sqrt{n}} * St$$

Avec :

N : nombre total des résultats.

t (α ; N-1) : Valeur lue dans la table de student.

St : Ecart type des recouvrements.

E. VERIFICATION DE LA TENEUR EN SULFATES DANS DIFFERENTES EAUX EMBOUTEILLES ET DANS L'EAU DE ROBINET:

Chaque eau minérale a une composition spécifique qui lui confère une identité et un goût uniques. A la différence de l'eau de source, faiblement minéralisée, l'eau minérale possède des sels minéraux (calcium, magnésium, sodium, sulfates, potassium) aux propriétés spécifiques. Certaines sont plus minéralisées que d'autres, sur chaque étiquette est mentionnée la quantité de minéraux contenus dans une bouteille d'eau.

On a fait l'analyse du taux de sulfates pour 10 différentes marques d'eaux embouteillée et on a répété l'opération 10 fois, à raison d'une fois par semaine, en faisant au même temps l'analyse de l'eau de réseau.

Les marques choisies pour cette étude sont : Sidi Ali, Aîn Atlas, Aîn saïs, Aîn Ifrane, Ciel, Oualmas, Soultan, Sidi Hrazem, Evian et Bahia.



Figure 9: Eau minérale embouteillée.

Les résultats sont affichés et discutés dans la partie résultats et discussion.

F. Résultats et discussion :

I. ETUDE DE LA SPECIFICITE :

Les résultats sont consignés dans un tableau de la forme suivante :

Grandeur Avant ajout (x_i) par mg/l	Grandeur ajoutée (v_i)	Grandeur Après Ajout (w_i)	Grandeur retrouvé (r_i)
4,00	3	7,51	3,51
3,82	6	11,19	7,37
4,18	9	14,88	10,70
4,35	12	19,09	14,74
5,40	15	22,60	17,19

Tableau 4: Résultats des ajouts dosés pour l'étude de la spécificité

\bar{v}	9,000
\bar{r}	10,702
b	1,062
a	1,145
Ecart-type résiduelle	0,6910
Ecart-type sur la pente	0,0307
Ecart-type sur l'ordonnée à l'origine	0,4142
T obs (b)	2,0198
T'obs (a)	2,7629
T crit (1;5%)	12,706

Tableau 5: résultats des calculs pour la spécificité.

Interprétation :

En remarque que T_{obs} et T'_{obs} sont inférieurs à T_{crit} , les deux conditions sont vérifiées, alors la droite de recouvrement est équivalent à $y=x$, la méthode est considérée **spécifique**.

II. Etude de la linéarité de la courbe d'étalonnage :

Les résultats peuvent être présentés au moyen d'un tableau dont le modèle est le suivant :

- Le nombre de niveau (concentration), **p=5**
2,5 mg/l – 3 mg/l – 9 mg/l – 21 mg/l – 30 mg/l
- Le nombre de Répétition (mesure), **n=5**

Niveau	Répétition	Concentration des étalons X_{ij}	Absorbance mesurée Y_{ij}	S_i^2
1	1	2,5	0,009	0,0000002
	2	2,5	0,009	
	3	2,5	0,01	
	4	2,5	0,009	
	5	2,5	0,009	
2	1	3	0,011	0,000006
	2	3	0,014	
	3	3	0,018	
	4	3	0,015	
	5	3	0,015	
3	1	9	0,04	0,000003
	2	9	0,043	
	3	9	0,039	
	4	9	0,039	
	5	9	0,042	
4	1	21	0,098	0,000001
	2	21	0,101	
	3	21	0,1	
	4	21	0,1	
	5	21	0,099	
5	1	30	0,143	0,000006
	2	30	0,142	
	3	30	0,142	
	4	30	0,148	
	5	30	0,144	

Tableau 6: résultats de la linéarité

1) Vérification de l'homogénéité des variances des niveaux, test de COCHRAN :

Ce tableau contient les paramètres nécessaires pour vérifier l'homogénéité des variances des concentrations :

S^2_{\max}	$\sum S^2$	C_{obs}	$C_{\text{crit}} (5\%, 5,5)$
0,000006	0,00002	0,3642	0,544

Tableau 7: résultats du test de Cochran

Avec :

- S^2_{\max} : la variance la plus élevée des différents niveaux.
- $\sum S^2$: la somme des variances des p niveaux

- C_{obs} ; le critère de Cochran
- C_{crit} (5%, 5, 5) : la valeur cherchée dans la table de Cochran pour le risque α de 5%

Interprétation :

On remarque que $C_{obs} < C_{crit}$, donc les variances des différents niveaux sont homogènes.

2) Calcul des paramètres :

Ce tableau résume les paramètres calculé lors de cette étude :

\bar{x}	\bar{y}	SCE _x	SCE _y	SPE _{xy}	Sr ²	N
13,10	0,06	2896,00	0,068	14,028	0,000004	25
a	Sa ²	b	Sb ²	R		
0,0048	0,000000002	-0,0019	0,0000004	0,9993		

Tableau 8 : Résultats des calculs des paramètres.

3) Détermination des intervalles de confiance pour la pente et l’ordonnée à l’origine :

La détermination de l’intervalle de confiance permet de vérifier que la valeur trouvé est incluse dans le domaine de confiance, les résultats sont les suivants :

a	S _a	N	t (95%, N-2)	t (95%)*S _a	a _{min}	a _{max}
0,00484	3,88715E-05	25	2,0687	8,04118E-05	0,00476	0,004924

Tableau 9: résultats de calcul de l’IC pour la pente.

b	S _b	N	t (95%, N-2)	t (95%)*S _a	b _{min}	b _{max}
-0,0019	0,001	25	2,0687	0,00136	-0,003	-0,001

Tableau 10: résultats de calcul de l’IC pour l’ordonnée à l’origine.

Avec :

a_{min} et a_{max} sont les bornes inférieures et supérieures de l’intervalle de confiance de la pente.

b_{min} et b_{max} sont les bornes inférieures et supérieures de l’intervalle de confiance de l’ordonnée à l’origine.

Interprétation :

Les valeurs de la pente et l’ordonnée à l’origine se trouvent à l’intérieur des intervalles de confiances, donc le test est significatif.

4) **Tests d'adéquation du modèle linéaire :**

a. **Vérification de l'existence d'une pente significative :**

Ce test a pour but de vérifier que la pente provient bien de la régression et non des erreurs, les résultats sont les suivants :

Source de variation	SCE	ddl	Variances	F_1	F_{crit}
Résiduelle	0,0001	23	4,37584E-06	15528,80419	4,279344
Régression (linéaire)	0,068	1	0,067951516		
Total	0,0681	24			

Tableau 11: Résultats des calculs

Interprétation :

Le test est significatif, on constate que F_1 est bien supérieure à F_{crit} , on conclut donc l'existence d'une pente pour un risque de 5%.

b. **Vérification de la validité de la droite de régression :**

Pour s'assurer que la variance caractérisant l'erreur due à une erreur de modèle est bien inférieure à l'erreur expérimentale, on a le tableau suivant:

Source de variation	SCE	ddl	Variances	F_{nl}	F_{crit}
Expérimentale	0,000069	20	0,00000346	3,0293	3,0983
Erreur modèle (non linéaire)	3,144E-05	3	1,048E-05		
Résiduelle	0,000101	23	4,37584E-06		

Tableau 12: Résultats des calculs.

Interprétation :

D'après le tableau suivant on remarque que F_{nl} est inférieur à F_{crit} , donc l'erreur du modèle est négligeable, le domaine de linéarité est considéré comme valide au seuil de probabilité considéré $\alpha=5\%$.

III. ETUDE DE LA FIDELITE :

Les résultats obtenus de l'étude la répétabilité et de reproductibilité intra laboratoire sont représentés dans le tableau suivant :

Séries	C introduite	D.OPTIQUE	C retrouvé	R%	Rmoyi	s^2_i
1	27	0,1300	26,959	99,849	98,49	2,69
	27	0,1300	26,959	99,849		
	27	0,1270	26,347	97,581		

	27	0,1250	25,939	96,070		
	27	0,1290	26,755	99,093		
2	27	0,1320	27,367	101,361	99,09	6,28
	27	0,1300	26,959	99,849		
	27	0,1320	27,367	101,361		
	27	0,1260	26,143	96,825		
	27	0,1250	25,939	96,070		
3	27	0,1310	27,286	101,058	99,70	7,26
	27	0,1270	26,469	98,035		
	27	0,1240	25,857	95,767		
	27	0,1320	27,490	101,814		
	27	0,1320	27,490	101,814		

Tableau 13: Résultats de la fidélité.

1) Test d'homogénéité des variances :

Test de Cochran			
s ² max	∑s ² i	C obs	C crit (5,5%)
7,26	16,23	0,447	0,544

Tableau 14: Test de Cochran.

Les résultats montrent que C_{obs} est bien inférieur à C_{crit} (5% ; 5 ; 3), donc on peut conclure que les variances des trois opérateurs est homogènes au seuil de 5%.

2) Vérification de l'homogénéité des moyennes des trois niveaux :

Les résultats de ce test sont :

TEST de GRUBS	Test des moyennes		G1calculé	Gtable(5%, 3)	
	MAX[yi moy]	99,698	1,000	1,153	
	MIN[yi moy]	98,49	1,000		
	Test des valeurs suspectes		G2 calculé	Gtable(5%, 5)	
	Série incriminée : 1				
	MAX[yj]	99,849	0,830	1,672	
	MIN[yj]	95,767	1,661		

Tableau 15: Test d'homogénéité des moyennes

Interprétation :

D'après les valeurs de G on constate que les valeurs de G_1 , calculés est bien inférieur aux valeurs lues sur la table de Grubbs, on peut conclure que toutes les moyennes sont homogènes, ainsi les valeurs de G_2 sont inférieurs à la valeur de G_2 de la table de Grubbs, donc les résultats de série incriminés est considérés comme homogènes.

3) Calcul de répétabilité et de reproductibilité.

Après avoir vérifié l'homogénéité des variances par le test de Cochran et l'homogénéité des moyennes par le test de Grubbs, ces résultats seront utilisés pour le calcul de la répétabilité, la reproductibilité intralaboratoire et le calcul de leurs coefficients de variations.

Les résultats des calculs sont réalisés à l'aide d'un tableau dont le modèle est le suivant :

Séries	Ni	ni ²	R%	Rmoy i	ni (Rmoy-RmoyG) ²	s ² i	(ni-1),Si ²
1	5	25	99,848828	98,488284	1,8282277	2,6852095	10,740838
			99,848828				
			97,581255				
			96,069539				
			99,092971				
2	5	25	101,36054	99,092971	0	6,2845328	25,138131
			99,848828				
			101,36054				
			96,825397				
			96,069539				
3	5	25	101,0582	99,697657	1,8282277	7,2557788	29,023115
			98,034769				
			95,767196				
			101,81406				
			101,81406				
3	15	75	99,092971		3,6564554		64,902084
P	N	$\sum ni^2$	RmoyG		SCEd		SCEr

Tableau 16: Calcul statistique de la fidélité.

4) Estimation de la répétabilité :

Répétabilité	Variance Sr ²	t (95%; 12)	Seuil de répétabilité	CV _r
	5,408	2,178	6,582	2,35

Tableau 17: Résultats de la répétabilité.

Puisque la valeur du coefficient de variation de répétabilité est inférieure à 5% donc la méthode est répétable.

5) Estimation de la reproductibilité :

Reproductibilité	n	Sd2	SL2	SR2	CV _R
	5	1,828	5,408	10,817	3,32
	t (95%, 47)	Seuil de reproductibilité			
	2,178	9,406			

Tableau 18: Résultats de la reproductibilité.

La valeur du coefficient de variation de reproductibilité est inférieure à 5% donc la méthode est reproductible.

Interprétation :

D'après ses résultats on peut déduire que la méthode est **fidèle** au risque choisi de 5%.

IV. CALCUL DES LIMITES DE DETECTIONS ET DE QUANTIFICATION :

Le tableau ci-dessous donne les résultats obtenus lors de la détermination de la limite de détection pour ce dosage :

N de matériau d'essai	D.O	Concentration en mg/l
1	0,001	0,0172
2	0,002	0,1897
3	0,001	0,0172
4	0,002	0,1897
5	0,002	0,1897
6	0,003	0,3621
7	0	-0,1552
8	0	-0,1552
9	0,001	0,0172
10	0	-0,1552
\bar{X}		0,0517
S blanc		0,1781

Tableau 19: résultats obtenus pour la détermination de la limite de détection.

Interprétation :

A partir de ces résultats on a pu calculer les limites de détection et de quantification.

Limite de détection : LD=0.586 mg/l

Limite de quantification : LQ=1.832 mg/l

V. ETUDE DE LA JUSTESSE :

Pour l'estimation de l'erreur systématique on va étudier la justesse de la méthode, les données utilisées seront les même que celles de la linéarité, cette étude s'effectue sur les recouvrements entre les concentrations retrouvées et introduites.

1) **Calcul du taux de recouvrement et vérification de l'homogénéité des variances :**

Les résultats utilisés pour effectuer ce test sont présentés dans le tableau suivant :

Niveau	Concentration Introduite	D.O	Concentration retrouvée	R%	R _{moy}	Si
1	2,5	0,009	2,271	90,833	92,500	13,899
	2,5	0,009	2,271	90,833		
	2,5	0,01	2,479	99,167		
	2,5	0,009	2,271	90,833		
	2,5	0,009	2,271	90,833		
2	3	0,011	2,85	95,139	102,221	90,657
	3	0,014	2,71	90,278		
	3	0,018	3,18	105,848		
	3	0,015	3,43	114,286		
	3	0,015	3,17	105,556		
3	9	0,04	8,90	98,843	92,497	88,627
	9	0,043	8,75	97,222		
	9	0,039	6,86	76,218		
	9	0,039	8,33	92,517		
	9	0,042	8,79	97,685		
4	21	0,098	20,98	99,901	96,015	48,258
	21	0,101	20,83	99,206		
	21	0,1	17,56	83,626		
	21	0,1	20,78	98,931		
	21	0,099	20,67	98,413		
5	30	0,143	30,35	101,181	96,848	61,334
	30	0,142	29,38	97,917		
	30	0,142	24,93	83,099		
	30	0,148	30,57	101,905		
	30	0,144	30,04	100,139		

Tableau 20: Résultats de calcul de recouvrement.

Pour vérifier l'homogénéité des variances on fait un test de Cochran :

S ² _{max}	∑s ²	C _{obs}	C _{crit (5%,5,5)}
90,657059	302,76465	0,2994	0,544

Tableau 21: Test de Cochran

Interprétation :

On remarque d'après le tableau que la valeur de C_{obs} est inférieure à C_{crit} (5%, 5, 4) ce qui explique que les variances sont homogènes au seuil de probabilité 5%.

2) **Vérification de la validité des moyennes :**

Pour vérifier la validité des moyennes ou bien montrer qu'il n'y a pas une différence entre les moyennes des niveaux, il nous faudra un tableau de la forme suivante :

Niveau	R%	R _{moyi}	(R-R _{moyG}) ²	(R-R _{moyi}) ²
1	90,833	92,500	26,863	2,778
	90,833		26,863	2,778
	99,167		9,925	44,444
	90,833		26,863	2,778
	90,833		26,863	2,778
2	95,139	102,221	3,085	50,159
	90,278		43,793	142,645
	105,848		80,148	13,153
	114,286		302,423	145,553
	105,556		74,998	11,118
3	98,843	92,497	3,792	40,266
	97,222		0,107	22,327
	76,218		427,542	264,997
	92,517		19,170	0,000
	97,685		0,624	26,917
4	99,901	96,015	9,032	15,097
	99,206		5,340	10,183
	83,626		176,084	153,502
	98,931		4,144	8,501
	98,413		2,302	5,747
5	101,181	96,848	18,363	18,771
	97,917		1,043	1,142
	83,099		190,329	189,025
	101,905		25,094	25,570
	100,139		10,520	10,830
	96,016		1530,767	1211,059
	R_{moyG}		SCE_t	SCE_r

Tableau 22 : Résultats pour la vérification de la validité des moyennes

Résultats du test de Fisher :

Source de variation	SCE	ddl	Variance	F _{obs}	F _{crit(5%, 4, 20)}
Expérimentale	1211,0586	20	60,553	1,320	2,866
Factorielle	319,7085	4	79,927		
Totale	1530,7671	24			

Tableau 23: vérification de l'homogénéité des moyennes

Interprétation :

On a F_{obs} est inférieure à la valeur de $F_{crit(5\%,4,20)}$ lu dans la table de Fisher donc on peut dire que les moyennes sont homogènes

3) Estimation du recouvrement moyen et de son intervalle de confiance :

Les résultats de cette estimation sont présentés comme suite :

N	R_{moyG}	S_t	t (5%,N-1)	IRM	
				min	max
20	96,016	7,986	2,093	92,279	99,754

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

Interprétation :

Le taux de recouvrement moyens ($R_{moyG}=96,016$) se trouve à l'intérieur de l'intervalle du recouvrement moyen [92,279 : 99,754] on conclut que la méthode est **juste**.

VI. Réalisation de la carte de contrôle :

Pour construire la carte de contrôle on procède comme suite :

On analyse des échantillons de contrôle qui sont des solutions étalon de composition connue (15mg/l) pendant 25 jours :

Les résultats obtenus sont les suivant :

Jours	Absorbance	Concentration
1	0,067	14,52
2	0,066	14,31
3	0,074	15,98
4	0,073	15,77
5	0,062	13,48
6	0,069	14,94
7	0,061	13,27
8	0,079	17,02
9	0,076	16,40
10	0,068	14,73
11	0,071	15,35
12	0,062	13,48
13	0,069	14,94
14	0,074	15,98
15	0,066	14,31
16	0,078	16,81

17	0,059	12,85
18	0,061	13,27
19	0,06	13,06
20	0,074	15,98
21	0,078	16,81
22	0,075	16,19
23	0,068	14,73
24	0,058	12,65
25	0,063	13,69

Tableau 25: Résultats des mesures pour des solutions étalon de composition connue en sulfate (15mg/l).

Calcul des LC et LS :

\bar{X} : Valeur moyenne = 14.82

S : Ecart-type = 1.36

LCS : Limite de contrôle supérieure = 18.90

LCI : Limite de contrôle inférieure = 10.74

LSS : Limite de surveillance supérieure = 17.54

LSI : Limite de surveillance inférieure = 12.10

En utilisant le Logiciel **EXEL**, on a obtenu la carte de contrôle suivante :

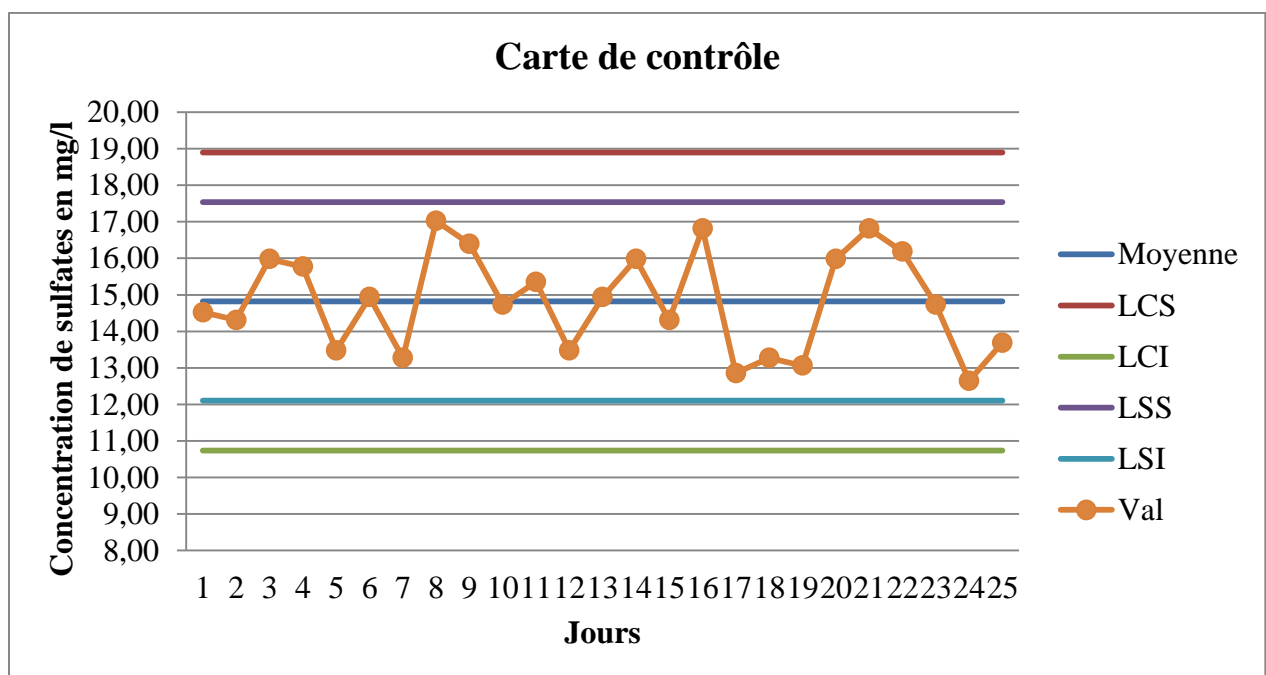


Figure 9: Carte de contrôle de la performance de la méthode de dosage des sulfates.

Interprétation :

D'après la courbe de la carte de contrôle, on constate que tous les points sont situés entre les limites supérieures et inférieures de surveillance et au-dessus et au-dessous de la moyenne. Donc le processus est sous contrôle statistique et la méthode d'analyse de sulfates par spectrophotomètre est stable et performant durant la période de contrôle.

G. VERIFICATION DE LA TENEUR EN SULFATES DANS DIFFERENTES EAUX EMBOUTEILLES ET DANS L'EAU DE ROBINET:

L'objectif de cette étude et la comparaison des concentrations, en mg/l, des sulfates dans les différentes marques d'eaux minérales (E1, E2...E10) et dans l'eau de robinet (ER) afin de savoir si ces eaux correspondent à la norme qui est de 500mg/l, avec :

Code	Marque
E1	Sidi Ali
E2	Aîn Atlas
E3	Aîn Saïs
E4	Aîn Ifrane
E5	Ciel
E6	Oulmés
E7	Aîn Soltane
E8	Sidi Hrazem
E9	Evian
E10	Bahia
ER	Eau de Réseau

Les résultats des concentrations obtenus en mg/l de ces analyses sont :

Date	E1	E2	E3	E4	E5	E6	E7	E8	E9	E10	ER
11/02/2019	22,41	25,94	3,00	6,33	0,45	20,45	3,59	14,18	8,88	9,47	7,37
19/02/2019	27,45	22,76	2,55	5,41	0,51	11,73	6,22	15,61	10,31	8,47	8,83
28/02/2019	15,80	14,92	3,69	1,76	0,19	17,03	5,62	14,22	7,91	12,99	11,02
18/03/2019	24,25	20,71	1,13	14,25	2,17	14,04	12,38	27,17	17,17	9,04	7,37
19/03/2019	16,50	17,33	0,88	12,33	1,08	18,17	11,92	25,88	18,58	10,88	6,63
25/03/2019	26,34	31,80	0,43	12,02	0,89	17,70	12,02	27,02	18,84	10,89	6,88
02/04/2019	26,66	20,32	0,32	5,44	0,32	8,61	3,73	13,24	8,12	2,76	3,84
09/04/2019	9,08	29,46	3,69	7,15	0,23	11,38	7,35	19,27	6,96	4,65	8,16
16/04/2019	21,88	19,05	1,55	3,55	0,72	21,88	2,55	10,22	6,22	6,55	3,24
22/04/2019	21,66	21,14	1,66	4,07	0,45	17,17	4,76	11,66	5,45	8,03	5,44
Moyenne	21,20	22,34	1,89	7,23	0,70	15,82	7,01	17,85	10,84	8,37	6,88
Min	9,08	14,92	0,32	1,76	0,19	8,61	2,55	10,22	5,45	2,76	3,24
Max	27,45	31,80	3,69	14,25	2,17	21,88	12,38	27,17	18,84	12,99	11,02

Tableau 26: Concentration moyenne de sulfate dans les eaux embouteillées et de robinet.

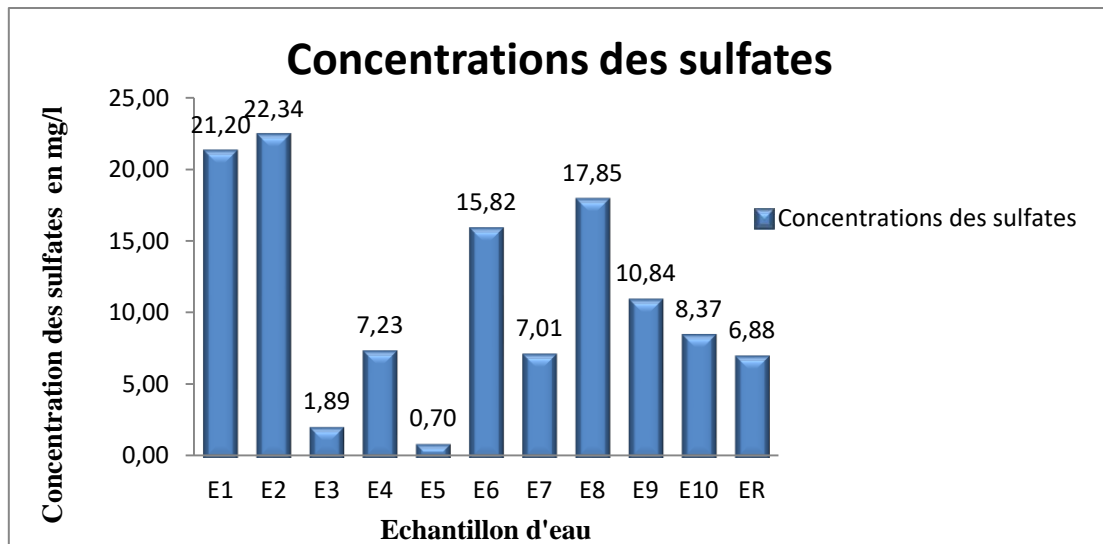


Figure 10: Histogramme des résultats obtenus.

Les résultats montrent que les échantillons d'eaux embouteillées codifiées E5 constituent la quantité moyenne la plus basse de sulfates (soit 0,70 mg/l) suivi de E3 (1.89 mg/l), E7(7.01), E4(7.23 mg/l), E10(8.37 mg/l), E9(10.84 mg/l), E8(17.85 mg/l), E1(21.20 mg/l) et E2 (22.34 mg/l). Les échantillons codifiés E2 sont constituent la quantité moyenne la plus élevée de sulfate.

L'eau de réseau contient une quantité moyenne (soit 6.88 mg/l) presque identique aux quantités moyennes de ceux des échantillons codifiés E4 (soit 7.23 mg/l) et E7 (soit 7.01mg/l).

D'après le tableau on remarque aussi que la quantité des sulfates dans ces eaux n'est pas constante dans le temps, mais elle ne dépasse pas la quantité proposé par les normes ce qui confèrent une eau de bonne qualité en sulfates.

Cette étude nous a montré que toute ces eaux sont de qualité conforme puisque leurs quantité en sulfates est beaucoup moins inférieure à la valeur seuil conseillé par l'OMS (soit 500mg/l), donc on peut dire que l'eau fourni au consommateur est une eau de qualité sanitaire garantie contre tous risque causé par les sulfates.

Conclusion

Mon travail au sein du laboratoire régional d'épidémiologie et d'hygiène du milieu à Fès a consisté à l'étude de la validation de la méthode d'analyse des sulfates par spectrophotométrie UV Visible, les différents critères étudiés au sein du laboratoire, à savoir, la spécificité, la linéarité, la fidélité et la justesse ainsi que les limites de détection et de quantification, nous ont permis de déduire qu'au seuil de la probabilité considéré 5% :

- La spécificité de la méthode est vérifiée en utilisant un test des ajouts dosés.
- La méthode est linéaire sur une gamme d'étalonnage de 2,5 mg/l à 30 mg/l.
- La limite de détection est de l'ordre de : 0.586 mg/l
- La limite de quantification est de l'ordre de : 1.832 mg/l
- L'étude de la justesse de la méthode montre que la méthode est juste.
- L'étude de la fidélité de la méthode montre que la méthode est fidèle.

Donc d'après ces résultats on peut conclure que cette méthode est valide et elle peut donner des résultats fiables pendant son utilisation dans la routine au sein du laboratoire.

En plus de l'étude de validation, on a pu suivre le processus de l'étalonnage du spectrophotomètre par une carte de contrôle ce qui nous a montré que le processus est stable durant une durée de temps bien déterminé.

On a procédé à une vérification de la teneur en sulfates dans différentes eaux embouteillées et l'eau de robinet.

La teneur en sulfates calculée dans les différentes eaux embouteillées et l'eau de robinet est bien dans les normes données par l'OMS qui est de 500mg/l, donc l'eau fournie au consommateur, que ça soit en bouteille ou du robinet, est une eau de qualité sanitaire garantie contre tous risques causés par les sulfates.

Référence bibliographique

- [¹] : Imane JAOUADI, LST 2012 : contrôle et suivi qualitatif de l'eau de source « Ain sultane », FST FES
- [²] : Hind HATI et Khadija KOUNHI, LST 2012 : Essai d'amélioration du système de distribution d'eau potable à la ville de Marrakech (MAROC), FST MARRAKECH.
- [³], [⁴] et [⁵] : Wikipédia : sulfate de cuivre/ sulfate de fer/ sulfate de sodium.
- [⁶] : Sulfates, fiche 9, Avril 2005 : Evaluation des risques sanitaires liés au dépassement de la référence de qualité des sulfates dans les eaux destinées à la consommation humaine.
- [⁷] : Morris, M.E. et Levy, G. Absorption of sulphate from orally administered magnesium sulphate in man. *J. Toxicol. Clin. Toxicol.*, 20 : 107 (1983).
- [⁸] : Cocchetto, D.M. et Levy, G. Absorption of orally administered sodium sulfate in humans. *J. Pharm. Sci.*, 70 : 331 (1981).
- [⁹] : Whiting, S.J. et Cole, D.E. Effect of dietary anion composition on acid-induced hypercalciuria in the adult rat. *J. Nutr.*, 116 : 388 (1986).
- [¹⁰] : Dziewiatkowski, D.D. Isolation of chondroitin sulphate-35S from articular cartilage of rats. *J. Biol. Chem.*, 189 : 187 (1951).
- [¹¹] : Dziewiatkowski, D.D. Intracellular synthesis of chondroitin sulphate. *J. Cell Biol.*, 13 : 359 (1962).
- [¹²] : Dziewiatkowski, D.D. Sulphur in animal nutrition. Dans : *Proceedings of a Symposium on Sulphur in Nutrition*. D.H. Muth et J.E. Oldfield (dir. de publ.). Ari Publishing Co., Westport, CT (1970).
- [¹³] : Bird, P.R. Sulphur metabolism and excretion studies in ruminants. Secretion of sulphur and nitrogen in sheep pancreatic and bile fluids. *Aust. J. Biol. Sci.*, 25 : 817 (1972).
- [¹⁴] : Mulder, G.J. et Kevlemans, K. The metabolism of inorganic sulphate in the isolated perfused rat liver. Effect of sulphate concentration on the rate of sulphation by phenolsulphotransferase. *Biochem. J.*, 176 : 959 (1978).
- [¹⁵] : Gwenaëlle Dekreo, Alexis Leroy, Vincent Hoang, Eric Monsifrot : Lycée Lavoisier de Mulhouse : Spectroscopie UV et visible.
- [¹⁶] : Guide pratique pour la validation, le contrôle qualité et l'estimation de l'incertitude d'une méthode d'analyse Œnologique alternative (Résolution Œno 10/2005).

Annex 1: Table de Student

ν	$P = 0,90$	0,80	0,70	0,60	0,50	0,40	0,30	0,20	0,10	0,05	0,02	0,01
1	0,158	0,325	0,510	0,727	1,000	1,376	1,963	3,078	6,314	12,706	31,821	63,657
2	0,142	0,289	0,445	0,617	0,816	1,061	1,386	1,886	2,920	4,303	6,965	9,925
3	0,137	0,277	0,424	0,584	0,765	0,978	1,250	1,638	2,353	3,182	4,541	5,841
4	0,134	0,271	0,414	0,569	0,741	0,941	1,190	1,533	2,132	2,776	3,747	4,604
5	0,132	0,267	0,408	0,559	0,727	0,920	1,156	1,476	2,015	2,571	3,365	4,032
6	0,131	0,265	0,404	0,553	0,718	0,906	1,134	1,440	1,943	2,447	3,143	3,707
7	0,130	0,263	0,402	0,549	0,711	0,896	1,119	1,415	1,895	2,365	2,998	3,499
8	0,130	0,262	0,399	0,546	0,706	0,889	1,108	1,397	1,860	2,306	2,896	3,355
9	0,129	0,261	0,398	0,543	0,703	0,883	1,100	1,383	1,833	2,262	2,821	3,250
10	0,129	0,260	0,397	0,542	0,700	0,879	1,093	1,372	1,812	2,228	2,764	3,169
11	0,129	0,260	0,396	0,540	0,697	0,876	1,088	1,363	1,796	2,201	2,718	3,106
12	0,128	0,260	0,395	0,539	0,695	0,873	1,083	1,356	1,782	2,179	2,681	3,055
13	0,128	0,259	0,394	0,538	0,694	0,870	1,079	1,350	1,771	2,160	2,650	3,012
14	0,128	0,258	0,393	0,537	0,692	0,868	1,076	1,345	1,761	2,145	2,624	2,977
15	0,128	0,258	0,393	0,536	0,691	0,866	1,074	1,341	1,753	2,131	2,602	2,947
16	0,128	0,258	0,392	0,535	0,690	0,865	1,071	1,337	1,746	2,120	2,583	2,921
17	0,128	0,257	0,392	0,534	0,689	0,863	1,069	1,333	1,740	2,110	2,567	2,898
18	0,127	0,257	0,392	0,534	0,688	0,862	1,067	1,330	1,734	2,101	2,552	2,878
19	0,127	0,257	0,391	0,533	0,688	0,861	1,066	1,328	1,729	2,093	2,539	2,861
20	0,127	0,257	0,391	0,533	0,687	0,860	1,064	1,325	1,725	2,086	2,528	2,845
21	0,127	0,257	0,391	0,532	0,686	0,859	1,063	1,323	1,721	2,080	2,518	2,831
22	0,127	0,256	0,390	0,532	0,686	0,858	1,061	1,321	1,717	2,074	2,508	2,819
23	0,127	0,256	0,390	0,532	0,685	0,858	1,060	1,319	1,714	2,069	2,500	2,807
24	0,127	0,256	0,390	0,531	0,685	0,857	1,059	1,318	1,711	2,064	2,492	2,797
25	0,127	0,256	0,390	0,531	0,684	0,856	1,058	1,316	1,708	2,060	2,485	2,787
26	0,127	0,256	0,390	0,531	0,684	0,856	1,058	1,315	1,706	2,056	2,479	2,779
27	0,127	0,256	0,389	0,531	0,684	0,855	1,057	1,314	1,703	2,052	2,473	2,771
28	0,127	0,256	0,389	0,530	0,683	0,855	1,056	1,313	1,701	2,048	2,467	2,763
29	0,127	0,256	0,389	0,530	0,683	0,854	1,055	1,311	1,699	2,045	2,462	2,756
30	0,127	0,256	0,389	0,530	0,683	0,854	1,055	1,310	1,697	2,042	2,457	2,750
∞	0,126	0,253	0,385	0,524	0,674	0,842	1,036	1,282	1,645	1,96	2,326	2,576

Nota. ν est le nombre de degrés de liberté.

Le quantile d'ordre $1 - \frac{\alpha}{2}$ se lit dans la colonne $P = \alpha$.

Le quantile d'ordre $1 - \alpha$ se lit dans la colonne $P = 2\alpha$.

Annex 2: Table de Cochran

Valeurs critiques pour le test de Cochran										
p laboratoires	n résultats sur l'échantillon par laboratoire									
	n=2		n=3		n=4		n=5		n=6	
	1%	5%	1%	5%	1%	5%	1%	5%	1%	5%
2	-	-	0,995	0,975	0,979	0,939	0,959	0,906	0,937	0,877
3	0,993	0,967	0,942	0,871	0,883	0,798	0,834	0,746	0,793	0,707
4	0,968	0,906	0,864	0,768	0,781	0,684	0,721	0,629	0,676	0,590
5	0,928	0,841	0,788	0,684	0,696	0,598	0,633	0,544	0,588	0,506
6	0,883	0,781	0,722	0,616	0,626	0,532	0,564	0,480	0,520	0,445
7	0,838	0,727	0,664	0,561	0,568	0,480	0,508	0,431	0,466	0,397
8	0,794	0,680	0,615	0,516	0,521	0,438	0,463	0,391	0,423	0,360
9	0,754	0,638	0,573	0,478	0,481	0,403	0,425	0,358	0,387	0,329
10	0,718	0,602	0,536	0,445	0,447	0,373	0,393	0,331	0,357	0,303
11	0,684	0,570	0,504	0,417	0,418	0,348	0,366	0,308	0,332	0,281
12	0,653	0,541	0,475	0,392	0,392	0,326	0,343	0,288	0,310	0,262
13	0,624	0,515	0,450	0,371	0,369	0,307	0,322	0,271	0,291	0,243
14	0,599	0,492	0,427	0,352	0,349	0,291	0,304	0,255	0,274	0,232
15	0,575	0,471	0,407	0,335	0,332	0,276	0,288	0,242	0,259	0,220
16	0,553	0,452	0,388	0,319	0,316	0,262	0,274	0,230	0,246	0,208
17	0,532	0,434	0,372	0,305	0,301	0,250	0,261	0,219	0,234	0,198
18	0,514	0,418	0,356	0,293	0,288	0,240	0,249	0,209	0,223	0,189
19	0,496	0,403	0,343	0,281	0,276	0,230	0,238	0,200	0,214	0,181
20	0,480	0,389	0,330	0,270	0,265	0,220	0,229	0,192	0,205	0,174

Annex 3: Table de fisher

QUANTILES D'ORDRE 0.95 DE LA LOI DE FISHER										
Degrés de liberté du numérateur sur la première ligne										
Degrés de liberté du dénominateur sur la colonne de gauche										
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	161.4	199.5	215.7	224.6	230.2	234.0	236.8	238.9	240.5	241.9
2	18.51	19.00	19.16	19.25	19.30	19.33	19.35	19.37	19.38	19.40
3	10.13	9.552	9.277	9.117	9.013	8.941	8.887	8.845	8.812	8.786
4	7.709	6.944	6.591	6.388	6.256	6.163	6.094	6.041	5.999	5.964
5	6.608	5.786	5.409	5.192	5.050	4.950	4.876	4.818	4.772	4.735
6	5.987	5.143	4.757	4.534	4.387	4.284	4.207	4.147	4.099	4.060
7	5.591	4.737	4.347	4.120	3.972	3.866	3.787	3.726	3.677	3.637
8	5.318	4.459	4.066	3.838	3.687	3.581	3.500	3.438	3.388	3.347
9	5.117	4.256	3.863	3.633	3.482	3.374	3.293	3.230	3.179	3.137
10	4.965	4.103	3.708	3.478	3.326	3.217	3.135	3.072	3.020	2.978
11	4.844	3.982	3.587	3.357	3.204	3.095	3.012	2.948	2.896	2.854
12	4.747	3.885	3.490	3.259	3.106	2.996	2.913	2.849	2.796	2.753
13	4.667	3.806	3.411	3.179	3.025	2.915	2.832	2.767	2.714	2.671
14	4.600	3.739	3.344	3.112	2.958	2.848	2.764	2.699	2.646	2.602
15	4.543	3.682	3.287	3.056	2.901	2.790	2.707	2.641	2.588	2.544
16	4.494	3.634	3.239	3.007	2.852	2.741	2.657	2.591	2.538	2.494
17	4.451	3.592	3.197	2.965	2.810	2.699	2.614	2.548	2.494	2.450
18	4.414	3.555	3.160	2.928	2.773	2.661	2.577	2.510	2.456	2.412
19	4.381	3.522	3.127	2.895	2.740	2.628	2.544	2.477	2.423	2.378
20	4.351	3.493	3.098	2.866	2.711	2.599	2.514	2.447	2.393	2.348
21	4.325	3.467	3.072	2.840	2.685	2.573	2.488	2.420	2.366	2.321
22	4.301	3.443	3.049	2.817	2.661	2.549	2.464	2.397	2.342	2.297
23	4.279	3.422	3.028	2.796	2.640	2.528	2.442	2.375	2.320	2.275
24	4.260	3.403	3.009	2.776	2.621	2.508	2.423	2.355	2.300	2.255
25	4.242	3.385	2.991	2.759	2.603	2.490	2.405	2.337	2.282	2.236
26	4.225	3.369	2.975	2.743	2.587	2.474	2.388	2.321	2.265	2.220
27	4.210	3.354	2.960	2.728	2.572	2.459	2.373	2.305	2.250	2.204
28	4.196	3.340	2.947	2.714	2.558	2.445	2.359	2.291	2.236	2.190
29	4.183	3.328	2.934	2.701	2.545	2.432	2.346	2.278	2.223	2.177
30	4.171	3.316	2.922	2.690	2.534	2.421	2.334	2.266	2.211	2.165
40	4.085	3.232	2.839	2.606	2.449	2.336	2.249	2.180	2.124	2.077
50	4.034	3.183	2.790	2.557	2.400	2.286	2.199	2.130	2.073	2.026

Annex 4: Table de Grubbs :

p laboratoires	Une plus grande ou une plus petite	
	1%	5%
3	1,155	1,155
4	1,496	1,481
5	1,764	1,715
6	1,973	1,887
7	2,139	2,020
8	2,274	2,126
9	2,387	2,215
10	2,482	2,290
11	2,564	2,355
12	2,636	2,412
13	2,699	2,462
14	2,755	2,507
15	2,805	2,549
16	2,852	2,585
17	2,894	2,620
18	2,932	2,651
19	2,968	2,681
20	3,001	2,709