

Master ST CAC Agiq

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

Nom et prénom: SEBTI FATIMAZAHRA

Année Universitaire : 2011/2012

Titre: validation de la méthode d'analyse des sulfates par spectrophotométrie UV visible

Résumé

Le principe de la validation des procédures analytiques quantitatives est, aujourd'hui largement, répondu dans tous les domaines d'activité où des mesures sont réalisées. La validation est fondée sur une analyse statistique basée sur un certain nombre de critères aboutissant à des méthodes analytiques permettant de donner des résultats fiables.

L'objectif de ce travail réalisé au laboratoire contrôle qualité d'eau potable la validation du dosage des sulfates par spectrophotométrie UV visible. Ce travail ma permit d'évaluer plusieurs critères de validation telles que la linéarité, la fidélité, la justesse, la limite de détection et de quantification aussi bien d'appliquer des tests statistiques.

Finalement, on a pu conclure que le dosage des sulfates par la méthode spectrophotométrie UV visible correspond à l'utilisation pour laquelle il est proposé.

Mots clés: validation, sulfates, test statistique, néphélogétrie, spectrophotométrie UV visible



SOMMAIRE

| | |
|---|----|
| INTRODUCTION..... | 1 |
| Chapitre I : Présentation de la RADEEF | 2 |
| I-presentation generale de la radeef..... | 3 |
| II- presentation du labortoire de controle qualite d'eau potable :..... | 5 |
| Chapitre II : Etude bibliographique | 7 |
| I/ Généralité sur l'eau potable et les normes : | 8 |
| II/ Généralité sur <i>les analyses quotidiennes du laboratoire</i> | 9 |
| 1-Prélèvement des eaux :..... | 9 |
| 2-Type d'analyse..... | 9 |
| a. analyse bactériologique: | 9 |
| b. analyse physico-chimique : | 10 |
| 1. paramètres physiques:..... | 10 |
| 2. paramètres chimiques. | 12 |
| III/ Généralité sur les sulfates | 15 |
| 1- Définition..... | 15 |
| 2- Origines des sulfates : | 15 |
| 3. Toxicité:..... | 16 |
| IV/ Différents méthodes de dosage des sulfates dans l'eau: | 17 |
| IV.1. Analyse gravimétrique: | 17 |
| IV.2. Analyse conductimétrique : | 18 |
| IV.3. Analyse néphélométrique : | 18 |
| V/ généralité sur la validation des méthodes d'analyse: | 19 |
| V.1- Introduction..... | 19 |
| V.2 - Définition de la validation:..... | 20 |
| V.3- Notion statistiques : | 20 |
| V.4- Points clés de la validation : | 25 |
| Chapitre III : Traitement du sujet | 28 |
| I/ Détermination de la teneur en sulfates par spectrophotomètre d'UV visible :..... | 29 |
| II/ Résultats et discussion..... | 31 |
| II.1. linéarité : | 31 |
| a. Régression linéaire:..... | 31 |
| b. Test d'adéquation du modèle linéaire par analyse de la variance : | 36 |
| II.2. Fidélité : | 40 |
| II.3. Justesse : | 43 |
| CONCLUSION | 48 |



Introduction

Une eau potable est une eau que l'on peut boire sans risque. Pour un certain nombre de substances nocives susceptibles d'être présentes dans l'eau, des normes ont été établies pour fixer notamment les teneurs limites à ne pas dépasser.

Pour pouvoir être consommée sans danger, l'eau doit être traitée. Mais la pollution croissante des réserves rend cette opération de plus en plus délicate, obligeant l'innovation dans le domaine de traitement. Les techniques ont d'ailleurs beaucoup évolué, faisant aujourd'hui de ce domaine une industrie de pointe.

Actuellement, le laboratoire de contrôle de la qualité de l'eau potable de la Régie autonome intercommunale de distribution d'eau et d'électricité de la wilaya de Fès, accorde une nette importance à la validation, l'évaluation de ses méthodes d'analyse dans le but d'obtention d'une accréditation ISO 17025. Ceci permettra en effet d'adapter une démarche hautement qualifiée, visant à assurer la distribution d'une eau potable de bonne qualité.

Parmi les paramètres qui nécessitent un suivi rigoureux, on cite le sulfate qui donne un goût amer à l'eau s'il dépasse la concentration de 250 mg/L. Cela rend désagréable la consommation de l'eau. Des importantes concentrations en sulfates peuvent être corrosives pour les tuyauteries en cuivre.

C'est dans cette perspective que nous essayons, à travers ce stage de fin d'étude, de valider la méthode d'analyse de sulfates dans l'eau potable par spectrophotomètre UV visible.

Ce rapport comporte trois chapitres : une présentation générale de la RADEEF, une étude bibliographique qui traite les analyses quotidiennes physicochimiques et bactériologiques, des généralités sur les sulfates, des notions statistiques et des principes de base de validation des méthodes d'analyse. Dans le troisième chapitre, on présente la partie expérimentale ainsi que les performances obtenue et on va élaborer le suivie chronologiques du turbidimètre et de conductimètre.



Chapitre I

Présentation de la RADEEF



Présentation générale de la RADEEF

1. Généralité

Régie autonome intercommunale de distribution d'eau et d'électricité de la wilaya de Fès est un établissement public communal à caractère industriel commercial doté de la personnalité civile et l'autonomie financière, elle est chargée de la gestion des services publics d'eau, d'électricité et de l'assainissement liquide.

2. Historique

La RADEEF a été créée par délibération du conseil municipal de la ville de Fès en date du 30 avril 1969, elle joue un rôle important dans le développement du tissu économique de la ville de Fès, elle est tenue de satisfaire de façon continue, dans les meilleures conditions aux besoins croissants en eau potable et en énergie électrique de la population de la ville de Fès.

3. Activités

La RADEEF assure la distribution de l'eau et de l'électricité ainsi que la gestion du réseau d'assainissement liquide à l'intérieur de la ville de Fès et de la commune Ain Chkef. Elle est en

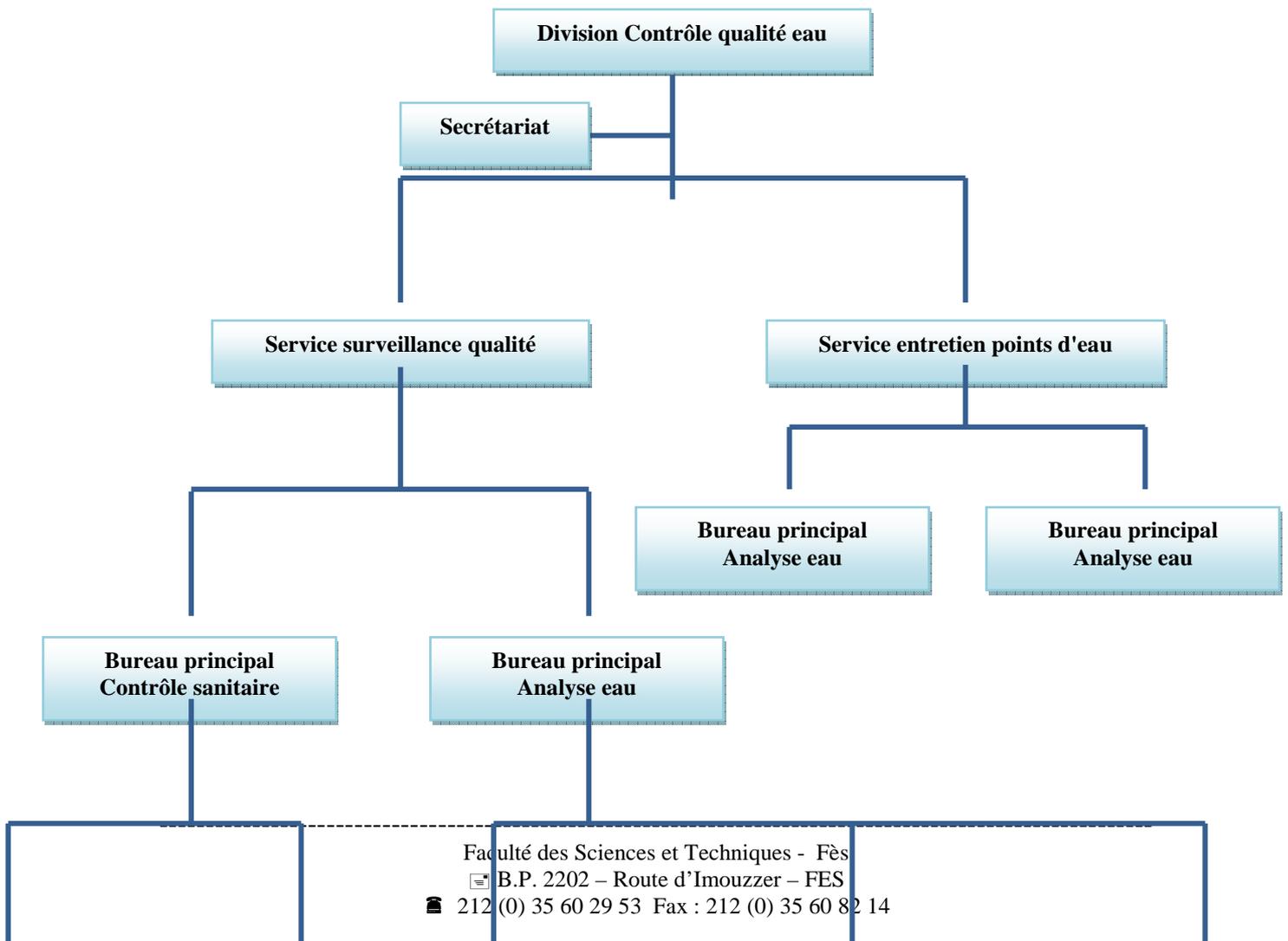


outre chargée de la distribution de l'eau potable dans les communes urbaines de Sefrou et Bhalil ainsi que dans les communes rurales suivantes : Bir Tam-Tam, Ras Tabouda, Sidi Harazem, Ain Timgnai, Ouled Tayeb, Douar Ait Taleb et Douar Ait El Kadi

La R.A.D.E.E.F a pour mission de répondre aux besoins de la population en matière d'eau potable, d'électricité et d'assainissement dans les meilleures conditions et au moindre coût

4. Les centres gérés par la RADEEF

La Régie assure l'alimentation en eau potable (production partielle et distribution) des villes et des centres suivants : Fès, Sefrou, Bhalil, Sidi Hrazem et les centres de Béni Sadden.





Organigramme1 : présentation du laboratoire contrôle de qualité d'eau potable

Présentation du laboratoire de contrôle de qualité d'eau potable

a. Historique

Le laboratoire de contrôle et surveillance de la qualité de l'eau potable de la R.A.D.E.E.F a été créé en 1976 à son siège, puis a été transféré près du réservoir sud à côté de la SIMEF en 1993.

b. Activités

Le contrôle de la qualité de l'eau par la RADEEF a pour but de s'assurer que l'eau du robinet ne présente à aucun moment de risque pour la santé, et qu'elle répond aux différentes limites de qualité fixées par la réglementation.

Pour cela, des analyses physico-chimiques et bactériologiques sont réalisées, afin d'en évaluer la qualité, sur :

Les ressources : (eaux superficielles ou captage d'eau souterraine) : les analyses permettent de suivre l'évolution des eaux dans le temps, et de mettre en évidence les problèmes de protection des captages et la nécessité de traiter les eaux.

Les eaux produites par les unités de traitement : les analyses permettent de vérifier l'efficacité du traitement mis en place et de contrôler la qualité des eaux avant distribution.

Les eaux distribuées: les eaux, avant d'arriver sur les lieux de consommation, empruntent des kilomètres de canalisation de matériaux divers, des réservoirs, des installations de surpression. Les analyses réalisées au robinet du consommateur permettent de vérifier si la qualité des eaux n'a pas été altérée pendant ce transport

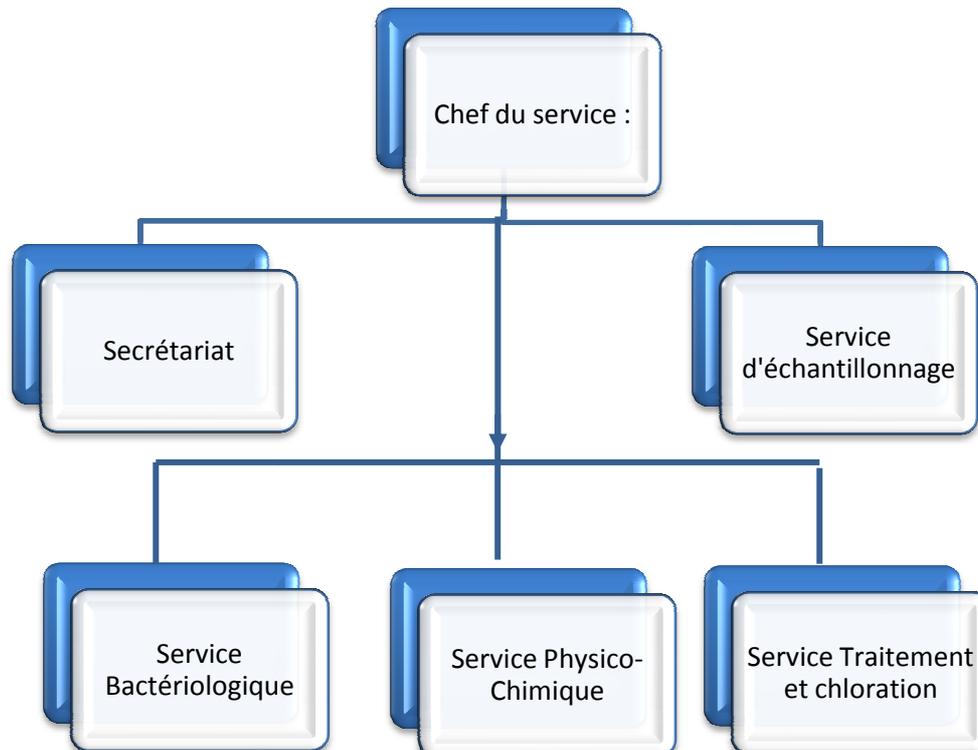
c. Mission du laboratoire

Les différentes missions du laboratoire de LA RADEEF sont essentiellement :



- Contrôler et réaliser des enquêtes sur la qualité de l'eau.
- Contrôler les opérations de nettoyage et de désinfection des réservoirs et des conduites.
- Contrôler quotidiennement la qualité de l'eau par des analyses physico-chimique et bactériologiques.
- Détecter la source d'une fuite au niveau du réseau de distribution.
- Contrôler Chlore résiduel, sur l'ensemble du réseau

Le laboratoire est aussi chargé, de contrôler les opérations de nettoyage et de désinfection des conduites neuves, de réaliser des enquêtes la qualité de l'eau à la suite des réclamations d'abonnés, ainsi que réaliser le contrôle des opérations de nettoyage des réservoirs effectués par le service d'exploitation.



Organigramme 2 : Présentation du service control de qualité



Chapitre II

Etude bibliographique





Généralité sur L'eau potable, les normes :

Généralité :

Selon les normes, une eau potable doit être exempte de germes pathogènes (bactéries, virus) et d'organismes parasites, car les risques sanitaires liés à ces micro-organismes sont grands. Elle ne doit contenir certaines substances chimiques qu'en quantité limitée : il s'agit en particulier de substances qualifiées d'indésirables ou de toxiques, comme les nitrates et les phosphates, les métaux lourds, ou encore les hydrocarbures et les pesticides, pour lesquelles des " concentrations maximales admissibles " ont été définies. À l'inverse, la présence de certaines substances peut être jugée nécessaire comme les oligo-éléments indispensables à l'organisme. Une eau potable doit aussi être une eau agréable à boire : elle doit être claire, avoir une bonne odeur et un bon goût. Pour avoir bon goût, il lui faut contenir un minimum de sels minéraux dissous (de 0,1 à 0,5 gramme par litre), lesquels sont par ailleurs indispensables à l'organisme. Enfin, elle ne doit pas corroder les canalisations afin d'arriver "propre" à la sortie des robinets.

Pour déterminer à partir de quelle concentration, certaines substances chimiques sont toxiques à court terme, ou quels sont leurs effets cumulés à long terme, deux approches scientifiques sont disponibles: l'expérimentation ou l'épidémiologie. L'expérimentation consiste à tester ces substances sur des cellules animales ou humaines ou sur des animaux. L'épidémiologie quant à elle consiste à suivre l'état de santé de populations exposées à certaines d'entre elles et à le comparer à des populations vivant dans des conditions semblables mais non exposées à ces mêmes substances. De telles études sont indispensables pour établir des normes.

Il est cependant impossible à l'heure actuelle de quantifier les effets à long terme des substances cancérigènes, lesquels n'apparaissent parfois qu'après plusieurs dizaines d'années, et de déterminer s'il existe un seuil en dessous duquel l'ingestion d'une telle substance serait sans effet. On estime donc que ce seuil n'existe pas, c'est-à-dire que plus la quantité ingérée n'est faible, plus l'effet est petit. La dose limite à ne pas dépasser est alors fixée de manière à ce que son effet, estimé en termes de probabilité de risque sur une très large population, soit très faible, compte tenu de la consommation quotidienne d'eau des individus durant toute leur vie et de la plus grande vulnérabilité des enfants et des nourrissons.

Les normes ne font donc que définir, à un moment donné, un niveau de risque acceptable pour une population donnée. Elles dépendent par ailleurs étroitement des connaissances scientifiques et des techniques disponibles, notamment dans le domaine des risques sanitaires et dans celui de l'analyse chimique.

Elles peuvent donc être modifiées à tout moment en fonction des progrès réalisés. Tous les pays du monde ne suivent donc pas les mêmes normes. Certains édictent leurs propres normes. D'autres adoptent celles conseillées par l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS).



Généralité sur les analyses quotidiennes du laboratoire :

‡ PRELEVEMENT DES EAUX

Les prélèvements d'eau ont été réalisés par les techniciens selon la technique décrite dans la norme (NM.03. 7. 059), et qui consiste à :

- Se laver très soigneusement les mains et avant bras avec un produit désinfectant, les rincer abondamment avec de l'eau.
- Flamber le robinet et laisser couler 3 à 5 minutes avant de faire le prélèvement durant cette attente et durant le prélèvement. Il est utile qu'un assistant maintienne la lampe allumée un peu au dessus du robinet.
- S'il n'est pas possible de prélever l'eau par pompage il faut disposer d'un panier métallique lesté. A l'intérieur du quel se loge le flacon de prélèvement permettant d'entraîner celui-ci en dessous de la surface de l'eau ; le panier est munie d'une anse permettant de l'Attacher à une corde pour le descendre au fond d'un puits et il est conçue de manière à permettre l'évacuation de l'eau entourant le flacon lors de la remontée au dessus de la surface.
- Le panier et la corde qui lui est attachée, entourés d'un papier Kraft sont stérilisés, comme les flacons, à l'étuve avant emploi. Le prélèvement est à effectuer à environ 50 cm en dessous de la surface.
- Prélevés aseptiquement dans des flacons stériles en verre à large ouverture de capacités d'environ 500 ml, les échantillons sont acheminés rapidement au laboratoire dans des glaciaires à 4°C et analysés immédiatement ou à défaut dans les 6 heures qui suivent le prélèvement.

‡ TYPES D'ANALYSES

Les échantillons d'eau reçus par le laboratoire de contrôle de qualité RADEEF subissent deux types d'analyses :

i. Analyses bactériologiques :

Les analyses bactériologiques de l'eau ont pour but de mettre en évidence la présence ou non des bactéries qui modifient l'aptitude d'une eau à une utilisation donnée. L'existence de bactéries ne saurait tolérer, car elle présente des risques pour la santé de l'homme.

L'unité d'hygiène chargée de ces types d'analyses est indispensable d'apprécier la pollution en recherchant la présence de certains micro-organismes de l'eau tels que coliformes totaux, coliformes fécaux, les Escherichia coli, et les streptocoques....



ii. Analyse physico-chimiques :

Correspondent aux analyses que nous avons effectuées au sein du laboratoire et dont le détail est donné dans ce qui se suit.

1. Paramètres physiques

■ Potentiel hydrogène : pH

◆ Principe

Le principe de base de cette mesure est la détermination de l'activité des ions hydrogènes par mesure potentiométrique en utilisant une électrode d'hydrogène et une électrode de référence. Dans la pratique on utilise généralement une électrode de verre associée à une électrode de référence au calomel ou encore une électrode combinée. La différence de potentiel existant entre l'électrode de verre et l'électrode de référence plongeant dans la même eau est une fonction linéaire du pH selon la norme (NM 03.7.009).

L'étalonnage de l'appareil se fait par des solutions tampons de références de pH connus.

◆ Matériels

- Marque Hach, model SensION2 ;
- Electrode combiné qui réunit l'électrode de verre et l'électrode de référence ;
- Thermomètre intégré ;
- Matériel courant du Laboratoire ;

◆ Réactifs

Les réactifs utilisés pour l'étalonnage de l'appareil sont des solutions tampon de pH mesuré à 20°C :

- Buffer solution pH $4 \pm 0,05$, quantité suffisante pour 500ml d'eau distillée ;
- Buffer solution pH $7 \pm 0,05$, quantité suffisante pour 500ml d'eau distillée ;
- Buffer solution pH $10 \pm 0,05$, quantité suffisante pour 500ml d'eau distillée ;

◆ Mode opératoire

- Introduire l'électrode dans l'échantillon à examiner ;
- Lire le pH affiché sur l'écran du pH-mètre après stabilisation ;
- Rincer la sonde à l'eau distillée après chaque mesure ;
- Vérifier le pH nouveau de la solution Buffer de pH =7.

■ Conductivité

◆ Principe



La mesure de la conductivité est basée sur le principe de Wheatstone qui mesure la résistance $R(\Omega)$ d'une colonne d'eau de section S (cm^2) et de longueur L (cm) entre deux électrodes en platine disposé parallèlement. C'est une fonction de la concentration totale en ions, de leur mobilité, de leurs valences, de leur concentration relatives et de la température (NM 03.7.011).

◆ Matériels

- Marque WTW, model inoLab cond720 ;
- Sonde marque WTW.

◆ Réactifs

- Solution de calibration : KCL de concentration 0,01 mol/l et de conductivité connue $1408\mu\text{s}/\text{cm} \pm 0,5\%$ - à 25°C ;
- Eau distillée de conductivité inférieure à $2\mu\text{s}/\text{cm}$.

◆ Mode opératoire

- Mettre l'appareil en marche et calibrer le avec la solution de KCL ;
- Plonger l'électrode dans votre échantillon et lire la valeur directement sur l'appareil en ($\mu\text{s}/\text{cm}$) ;
- Rincer l'électrode après chaque mesure, les lectures se font à une température constante de 25°C ;
- Vérifier à la fin de chaque série de mesure si la conductivité de la solution du chlorure de potassium à 0,01 mol/l est acceptable.

▣ Turbidité

◆ Définition

La turbidité d'une eau est due à la présence des matières en suspension finement divisées : Argiles, Limons, grains de Silice, Matières Organiques, etc....

L'appréciation de l'abondance de ces matières mesure son degré de turbidité, celui-ci sera d'autant plus faible que le traitement de l'eau aura été plus efficace, il est recommandé d'effectuer la mesure de turbidité aussi rapidement que possible après le prélèvement.

◆ Principe

On mesure la turbidité par la réflexion d'un rayon lumineux dans l'eau. Et par un test optique qui détermine la capacité de la réflexion de la lumière

Ca consiste à mesurer l'intensité de la lumière diffractée à 90° par rapport aux faisceaux lumineux incidents, dans les mêmes conditions de longueurs d'onde, et d'angle entre le rayon incident et le rayon diffracté.



La turbidité est une méthode de mesure néphélométrique qui s'exprime en unité formazine NTU (NM)

◆ Matériels

- Marque HACH, model 2100N Turbidimeter.

◆ Réactifs

- Etalon de turbidité : HACH solution de 1000 NTU à la Formazine et gamme d'étalonnage 0,1 ; 20 ; 200 ; 1000 et 4000 NTU

◆ Mode opératoire

- Mettre l'appareil en marche et calibrer le avec la solution étalon ;
- Remplir le tube avec l'échantillon à analyser ;
- Essuyer le tube avant chaque analyse ;
- Lire la valeur affichée sur l'appareil.

2. Paramètres chimiques

a) Chlorures

◆ Principe la Méthode de Mohr

On détermine les chlorures présents dans l'eau par la méthode volumétrique de MOHR, qui consiste à doser les ions chlorures en milieu neutre $\text{pH}=7$ par une solution titrée de nitrates d'argent (AgNO_3) en présence de chromate de potassium K_2CrO_4 .

◆ Mode opératoire

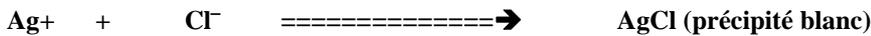
On prend à l'aide d'une éprouvette 50 ml d'échantillon d'eau + deux gouttes de K_2CrO_4 (indicateur coloré) et on remplit la burette par AgNO_3 à 0.1N

- Introduire 50 ml d'eau à analyser dans un erlenmeyer
- Ajouter 2 à 3 gouttes d'indicateur colorée (chromate de potassium)
- Verser à l'aide d'une burette la solution de nitrate d'argent jusqu'à apparition d'une teinte orange
- Noter le volume de titration

- Réaction de dosage

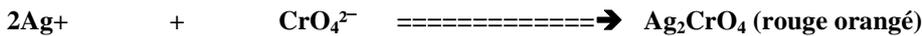


On précipite l'ion Cl^- d'une solution de NaCl par formation d'AgCl (les ions Ag^+ sont issus d'une solution d' AgNO_3) selon la réaction suivante :



Lorsque le milieu est épuisé en Cl^- , les ions Ag^+ réagissent avec CrO_4^{2-} pour donner un complexe coloré (rouge brique) qui caractérise la formation de chromate d'argent qui nous indique le point d'équivalence, d'où le nombre de mole d'ion Cl^- est égale aux nombre de moles d'ions Ag^+ .

Selon la réaction suivant :



✦ Matériels

- Burette ;
- Becher ;
- Eprouvette.

b) Nitrites

Définition

Les nitrites est le radical univalent NO_2 ou un composé le contenant, comme un sel ou un ester de l'acide nitreux.

La contamination des eaux souterraines et superficielles par les nitrates est un problème rencontré de plus en plus fréquemment. Les nitrates se transforment en nitrites et éventuellement en nitrosamines au niveau du tube digestif. Les nitrites sont responsables des risques de méthémoglobinémie aigue qui s'observent principalement chez le nourrisson.

Les risques liés à la formation de Nitrosamine, à savoir à survenue de cancer, sont actuellement moins bien établis.

Méthode de réactif de Zambelli :

✦ Principe

Le dosage des nitrites se fait par spectrophotométrie à l'aide d'un réactif de Zambelli qui forme en présence de ces ions et des ions NH_4^+ un complexe jaune, dont l'intensité de couleur produite du test est proportionnelle à la concentration des nitrites.

L'acide sulfonique en milieu chlorhydrique et en présence d'ion NH_4^+ et de phénol forme avec les ions NO_2^- un complexe coloré en jaune dont l'intensité est proportionnelle à la concentration NO_2^- .

✦ Matériels

- béciers



➤ erlenmeyer

| | | | | | | |
|-------------------------|---|---|---|---|---|---|
| Ammoniac concentré (ml) | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 |
|-------------------------|---|---|---|---|---|---|

➤ uves en verre capacité 10 ml.

C

✿ Réactifs

- Ammoniac pur (d=0,19) ;
- Réactifs de Zambelli ;
 - Acide sulfonique : 5g,
 - Acide chloridrique pur (d=1,19) : 260ml,
 - Phénol cristallisé : 7,5g.
- NH₄cl : 135g ;
- Eau distillée : 625ml.

✿ Mode opératoire

Préparation du réactif de Zambelli :

- Introduire dans une fiole de 1l l'acide chlorhydrique et l'eau distillée, puis y dissoudre l'acide sulfonique et le phénol en chauffant légèrement au bain marie ;
- Après dissolution complète, ajouter le NH₄cl, agiter jusqu'à la dissolution ;
- Après refroidissement, ajuster le volume à un litre avec l'eau distillée.
- Solution mère étalon de nitrite de sodium (NO₂⁻ à 0,23g/l) : 0,345g
- Solution fille étalon d'ion NO₂⁻ à 0,0023g/l : ramener 1ml de solution mère à 100 ml avec l'eau distillée.

Tableau 1 : Préparation des solution étalons des nitrites

| Numéro de fiole | Témoin | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|---------------------------|--------|---|---|----|----|----|
| Solution étalon fille(ml) | 0 | 1 | 5 | 10 | 15 | 20 |
| Réactif de Zambelli (ml) | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 |

Attendre 10 minutes et ajouter :



| | | | | | | |
|--|---|-------|------|------|------|------|
| Concentration (mg /l) de NO_2^- | 0 | 0,046 | 0,23 | 0,46 | 0,69 | 0,92 |
|--|---|-------|------|------|------|------|

Expression de résultats :

Effectuer les lectures au spectromètre à la longueur d'onde de 435 nm, construire la courbe d'étalonnage pour une prise d'essai de 50 ml, la courbe donne directement la teneur en nitrite NO_2^- exprimée en mg/l d'eau multipliée par 0,305 : azote nitreux en mg/l.

Généralité sur les sulfates

a. Définition

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

b. Origine des sulfates

❖ Présence des sulfates dans l'environnement

Les sulfates de sodium, de potassium et de magnésium sont tous hydrosolubles, alors que les sulfates de calcium, de baryum et des métaux lourds ne le sont pas. Les sulfates dissous peuvent être réduits en sulfures, qui se volatilisent dans l'air sous forme de sulfure d'hydrogène, ou sont précipités sous forme d'un sel insoluble ou incorporés dans les organismes vivants.

Des sulfates sont rejetés dans l'environnement aquatique avec les déchets des industries qui emploient des sulfates et de l'acide sulfurique, comme les industries minières et les fonderies, les usines de papeterie, les usines textiles et les tanneries. Le dioxyde de soufre (SO_2) atmosphérique, formé par la combustion des carburants fossiles et les procédés de grillage utilisés en métallurgie, peut aussi contribuer à la teneur en sulfates des eaux de surface. On a souvent noté une



corrélation entre les teneurs en sulfates des eaux de surface et les teneurs en dioxyde de soufre des émissions d'origine anthropique.

❖ Comment le sulfate se retrouve présent dans l'eau

Certains sols et certaines pierres contiennent des minéraux de sulfate. Comme l'eau souterraine se déplace à travers ceux-ci, certains sulfates sont dissous dans l'eau. Parmi les minéraux qui contiennent du sulfate on peut citer le sulfate de sodium, le sulfate de magnésium et le sulfate de calcium (gypse).

c. Toxicité

❖ Impact des sulfates sur la santé

Les personnes 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 souvent plus sensibles au sulfate que les adultes. Par mesure de sécurité, l'eau avec un niveau de sulfate excédant 400mg/L ne devrait pas être utilisée pour la préparation de nourriture pour bébés.

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

Les sulfates peuvent nuire à la désinfection de l'eau en piégeant le chlore résiduel dans les réseaux de distribution. La présence de sulfates (sels) dans l'eau pourrait favoriser la corrosion de l'acier doux dans les systèmes d'alimentation. Les bactéries sulfatoréductrices peuvent jouer un rôle dans la tuberculisation des tuyaux métalliques. Le sulfure d'hydrogène produit par ces

bactéries peut réduire la qualité esthétique de l'eau en lui donnant une odeur et un goût déplaisants, et accélérer la corrosion des tuyaux de métal et de béton.

❖ Comment éliminer le sulfate présent dans l'eau

Il y a trois systèmes de traitement qui permettent d'éliminer le sulfate présent dans l'eau destinée à la consommation: l'osmose inverse, la distillation, et l'échangeur d'ions. Les filtres charbon, les adoucisseurs et les filtres à sédiments ne permettent pas de l'éliminer. Les adoucisseurs permettent seulement de transformer le sulfate de magnésium ou de calcium en sulfates de sodium, qui est plus laxatif.

❖ Autres problèmes causés par le sulfate

Le sulfate donne un goût amer, un goût médical à l'eau si il dépasse la concentration de 250 mg/L. Cela rend désagréable la consommation de l'eau.

Des importantes concentrations en sulfates peuvent être corrosives pour les tuyauteries en particulier les tuyauteries en



cuire. Dans les endroits où l'on retrouve des concentrations importantes en sulfate, il est commun d'utiliser des matériaux résistants à la corrosion, comme des tuyaux en plastique.

Différents méthodes de dosage des sulfates dans l'eau :

IV.1. Analyse gravimétrique

a. Principe de l'analyse gravimétrique

Cette analyse consiste à définir le poids du précipité obtenu après une réaction de précipitation de l'élément étudié sous forme d'une combinaison difficilement soluble

D'autres méthodes que celle de précipitation sont également utilisées. Ainsi la méthode distillation par chauffage ou calcination du corps est souvent appliquée pour éliminer les composants volatils (H_2O , CO_2 etc.....).il est également possible de séparer le composé volatil CO_2 d'une prise d'essai du corps par l'action d'un acide.

La méthode de précipitation est une des plus importantes méthodes, par cette méthode on fait passer dans la solution une prise d'essai à analyser, ensuite l'élément à déterminer est précipité sous forme d'un composé difficilement soluble. Le précipité qui se dépose peut être séparé par 3 procédés :

- La filtration
- La centrifugation
- La décantation naturelle

Le précipité est enfin lavé, soigneusement desséché puis analysé.

IV.2 Analyse Conductimétrique

a. Principe

Les ions SO_4^{2-} sont dosés volumétriquement par le sel de baryum en présence d'un support de précipitation. Par suite des mesures prélevées, on enregistre la courbe de la conductivité en fonction du volume du réactif.

b. Courbe de titrage conductimétrique

La conductance est fonction linéaire des concentrations de tous les ions présents dans la solution. Souvent la courbe de titrage est formée de branches de droites qui se coupent en un point appelé point d'équivalence.

Dans les cas où la réaction n'est pas quantitative, la courbe présente une partie incurvée au voisinage du point d'équivalence et un point loin les branches sont rectilignes.

Par le prolongement de ces 2 droites, on peut trouver le point d'équivalence. Ces deux branches de droites forment un angle lorsque l'angle de l'intersection est aigu le dosage est nettement précis



c. Domaine d'application de la méthode

En principe, au cours de cette méthode les types de la réaction peuvent convenir : réaction d'oxydoréduction, réaction acido-basique, réaction de complexation, réaction de précipitation. La seule condition est que les ions rentrent en jeu dans la réaction même dans une solution diluée.

L'inconvénient de cette méthode est la présence de l'ion gênant qui rendent parfois la méthode inapplicable ou même impossible

IV.3 Analyse néphélométrique

• Introduction

La néphélométrie est une des méthodes de la photométrie des milieux troubles.

Cette analyse est utilisée quand :

- Un précipité ne se prête pas ou mal aux procédés de séparation usuels (filtration, centrifugation, lavage)
- La réaction de précipitation s'adresse à un groupe de substance mal déterminé et non à un corps bien défini
- La précision tolère une certaine approximation
- Les méthodes gravimétriques ne sont pas applicables

• Marche d'un faisceau lumineux à travers un milieu trouble :

Chaque particule frappée diffuse la lumière dans tous les sens, c'est le phénomène de diffraction

a. Lumière diffusée :

Ce phénomène se présente dans les deux cas :

- Néphélométrie
- Fluorométrie

Cette lumière est fonction du nombre de corpuscules par cm^3 , de l'indice de réfraction du milieu, du volume moyen des particules.

b. Lumière transmise (turbidimétrie, opacimétrie)



Cette lumière est constituée par les rayons lumineux qui ne rencontrent pas les particules, le solvant n'est pas absorbant pour les radiations envisagées.

En milieu trouble, l'intensité transmise est fonction :

- De la concentration de la suspension,
- De l'épaisseur de la cuve,
- D'un coefficient d'absorption.

Généralité sur la validation des méthodes d'analyses

V.1 Introduction

Toute analyse chimique nécessite des procédures de mise au point de méthodes de dosage, d'étalonnage et de validation des résultats. La démarche Qualité a pour objectif d'assurer la Fiabilité et la traçabilité des résultats

Une analyse chimique peut être définie comme une suite d'opération élémentaire, statistiquement

Indépendantes les unes des autres, qui commencent au moment de la prise d'essai et aboutissent à l'expression d'un résultat d'analyse qu'il faudra valider pour pouvoir disposer enfin d'une donnée analytique

On a pour habitude de regrouper ces opérations élémentaires en quelques étapes principales, ou l'analyse chimique s'insère dans une procédure analytique et que celle-ci devra être également validée pour atteindre l'information chimique recherchée.

Pour la mesure, on dispose d'un très grand nombre de méthodes qu'on trouvera décrites dans des ouvrages consacrés à un domaine d'application particulier ou dans les très nombreux ouvrages, plus spécialisés, qui permettent d'approfondir l'étude de telle ou telle méthode. mais il est important de remarquer ici que la méthode d'analyse correspond à une combinaison choisie des différentes étapes, que ces étapes sont interdépendantes et qu'il faut les prendre globalement en compte, s'il s'agit par exemple de valider la méthode. La méthode choisie pour l'étape de traitement de l'échantillon analytique est en particulier étroitement liée aux choix d'une méthode d'analyse, la réflexion devra donc simultanément porter sur ces deux étapes, en ayant bien conscience du verrou que l'étape de traitement de l'échantillon constitue pour l'analyse.

V.2. Définition de la validation



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

Il existe plusieurs degrés de validation suivant la nature de la méthode, ce à quoi elle est destinée et le domaine concerné :

-Méthode de contrôle en routine, utilisée sur plusieurs sites, contexte réglementaire fort : validation approfondie

-Méthode utilisée ponctuellement dans un seul laboratoire, contexte réglementaire faible : validation rapide

V.3. Notions statistiques

i. la moyenne

La moyenne ou moyenne arithmétique \bar{X} est la quantité obtenue en divisant la somme des résultats individuels des différentes prises par le nombre de mesures effectuées.

Pour une série de n mesurages du même mesurande, valeur moyenne, donnée par la formule

$$\bar{X} = \frac{\sum_{i=1}^n X_i}{n}$$

x_i étant le résultat de l'ième mesurage.

i. Variance

La moyenne des carrés des écarts à la moyenne est obtenu en calculant la variance :

$$S^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}{n-1}$$

ii. Ecart type

Ecart type de l'échantillon est la dispersion des valeurs X_i autour de leur moyenne, c'est une mesure de précision qui est la racine carrée de la variance.

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



iii. Intervalle de confiance :

La valeur exacte de la moyenne μ (représentative d'une population de données) n'est jamais accessible parce que sa détermination exige un nombre infini de mesure. Cependant la statistique permet de fixer des limites autour d'une moyenne \bar{X} déterminé expérimentalement, limites entre lesquelles μ se finissent situe avec un certain degré de confiance, on appel ces limites les limites de confiance et l'intervalle qui dé finissent l'intervalle de confiance.

L'expression de l'intervalle de confiance lorsque σ connue est :

$$\text{LC pour } \mu = \bar{X} \pm (t^* \sigma / n)^{1/2}$$

iv. Les tests statistiques :

- Test d'homogénéité de variance

Le test de Cochran permet de vérifier (à un risque α choisi) l'homogénéité des variances des valeurs individuelles, c'est-à-dire de vérifier que ces variances sont peu différentes entre elles. Le test de Cochran consiste à comparer le critère de Cochran de ces variances avec celui lu sur la table correspondante à un risque α . Soit un ensemble de p variance S_i^2 , toutes calculées à partir du même nombre n de résultats, le critère de Cochran est :

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

S_i^2 : variance calculé à partir de n résultats d'un même groupe

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

Le critère de cochran ne test que la plus forte valeur d'un ensemble de variance(ou ses écarts types associés), c'est donc un test unilatéral de valeur aberrantes

Le test de Cochran sert à vérifier l'inégalité suivante : $C < C(n, p)$ est lu sur la table de Cochran (voir annexe) en fonction du risque $\alpha = 5\%$ du nombre de répétition (n)et du nombre de groupe p .

- Test de Fisher :

En général, la loi de Fisher est utilisée :

- Pour les tests intervenant dans l'analyse de la variance ;
- Pour la détermination de l'intervalle de confiance d'un rapport de deux variances ;
- Pour la comparaison de deux variances à une donnée...



Dans notre cas, le test de Fisher consiste à valider un résultat statistique à un risque α choisi en comparant deux variances indépendantes S_1^2 et S_2^2
Selon l'inégalité suivante :

$$\frac{S_1^2}{S_2^2} > F(\alpha, \nu_1, \nu_2)$$

α : risque de première espèce souvent pris égale à 5%
 ν_1 : degré de liberté de S_1^2 ; ν_2 degré de liberté de S_2^2

La valeur $F(\alpha ; \nu_1 ; \nu_2)$ est lu sur la table de Fisher Snedecor(voir annexe). Le test est significatif lorsque l'inégalité ci-dessus est vérifiée.

- Si $F_{obs} \geq F(\alpha)$ l'hypothèse de non validité du domaine de linéarité est acceptée (avec un risque d'erreur α de 5%).
- Si $F_{obs} < F(\alpha)$ l'hypothèse de non validité du domaine de linéarité est refusée

- Test de Student :

La loi de Student est notamment utilisée pour la comparaison d'une variable (moyenne) à une valeur de référence donnée (A) :

$$\frac{|X-A|}{s} \leq t(p, \nu)$$

Avec :

$$p = 1 - \alpha ; \alpha \text{ risque d'erreur}$$

- v. Carte de contrôle (3)

Les cartes de contrôle sont utilisées pour contrôler la stabilité d'une méthode d'analyse dans le temps

Elles sont conceptuellement simples : un matériau étalon, dont on a défini la teneur moyenne, est analysé régulièrement et les réponses obtenues sont reportées dans l'ordre chronologique sur un graphique. Si la carte montre qu'il y a des variations autres que celles liés au hasard, autour de la valeur moyenne, on peut supposer que le système de mesure est perturbé.

Pour faciliter cette prise de décision, des limites de contrôle sont dessinées de chaque côté de la valeur attendue. Il faut que les réponses restent entre ces limites. En complément, on définit les



règles qui permettent de décider si la répartition n'est plus aléatoire et les actions correctrices à entreprendre pour revenir à une situation normale.

Le point de départ des cartes de contrôle consiste à supposer qu'un système de mesure est stable s'il ne présente que des variations aléatoires autour d'une valeur de référence et que l'amplitude de ces variations mesurées (en nombre d'écart types), reste entre des limites fixées. On dit alors qu'il est sous contrôle statistique.

D'un point de vue pratique, on prend comme valeur cible la moyenne arithmétique du matériau de référence, calculé sur un grand nombre de répétitions. On peut aussi utiliser un contrôle basé sur des mesures répétées, plutôt que sur des mesures isolées.

Pour un contrôle basé sur une mesure isolée, on définit les limites de contrôles et de surveillances de la façon suivante :

$$LCS = \bar{X} + 3S$$

$$LCI = \bar{X} - 3S$$

$$LSS = \bar{X} + 2S$$

$$LCS = \bar{X} - 2S$$

Pour un contrôle basé sur m répétitions, les limites de contrôles sont définies par :

$$LCS = \bar{\bar{X}} + 3 \frac{S}{\sqrt{m}}$$

$$LCI = \bar{\bar{X}} - 3 \frac{S}{\sqrt{m}}$$

Avec $\bar{\bar{X}}$ moyenne définie par :

$$\bar{\bar{X}} = \frac{\sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m X_{ij}}{n.m}$$

S écart type :

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m (X_{ij} - \bar{\bar{X}})^2}{n(m-1)}}$$

Il est évident qu'un contrôle basé sur des répétitions sera plus efficace mais aussi plus coûteux. Il n'est justifié que dans le cas où les mesures sont simples et rapides, c'est pour quoi on le met en place pour des mesures physiques, telles que des mesures de températures ou des pesées.

Il faut prévoir au moins un contrôle, toutes les fois qu'on utilise la méthode.

Le test statistique que nous avons utilisé pour interpréter la carte de contrôle est :

- Le test de normalité

✚ Test de normalité :

❖ Définition



Une variable aléatoire quantitative est dite normale quand ses variations résultent de causes nombreuses, indépendantes, additives, aucune prépondérantes par rapport à l'ensemble.

❖ Importances de la normalité

Il est important de vérifier la normalité d'une méthode d'analyse car :
C'est la seule façon de prouver que les grandeurs d'influences sont maîtrisées
Si le contrôle n'est pas normal cela signifie que certaines grandeurs d'influences ne sont pas suffisamment maîtrisées, dans ce cas il faut :
Trouver les causes de variations perturbantes, imaginer des solutions techniques et vérifier qu'avec ces solutions, on obtient bien des distributions normales lorsqu'on effectue des répétitions de la mesure sur le même échantillon.

V.4. Points clés de la validation

- Fidélité
- Justesse
- Linéarité
- Limites de détection et de quantification
- Stabilité
- Robustesse

Etude de linéarité

Définition normative

La linéarité d'une méthode d'analyse est sa capacité à l'intérieur d'un certain intervalle, à fournir une valeur d'information ou des résultats proportionnels à la quantité en analyte à doser dans le matériau d'essai.

Application

L'étude de linéarité permet de définir un domaine de linéarité, et de le valider.
Cette étude est possible lorsque le laboratoire peut disposer de matériaux de référence stables dont les valeurs acceptées ont été acquises avec certitude (en théorie ces valeurs devraient avoir une incertitude égale à 0). Il pourra donc s'agir de matériaux de référence interne dosés avec du matériel étalonné, de vins ou de moûts dont la valeur est donnée par la moyenne d'au moins 3 répétitions de la méthode de référence, de matériaux de référence externes, ou de matériaux de référence externes certifiés

Dans ce dernier cas, et uniquement dans ce cas, cette étude permet également le raccordement de la méthode. Le plan d'expérience mené ici pourra alors être considéré comme un étalonnage

Dans tous les cas, il convient de s'assurer que la matrice du matériau de référence est compatible avec la méthode.

Enfin, les calculs doivent être mis en œuvre avec le résultat final du mesurage, et non pas avec la valeur du signal

Fidélité (NF ISO 5725-1) :

Etroitesse de l'accord entre des résultats indépendants obtenus sous des conditions stipulées



Conditions de répétabilité (NF ISO 5725-1)

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

Donc individus d'essai identiques, même laboratoire, même opérateur utilisant le même équipement, dans un court laps de temps

Conditions de reproductibilité (NF ISO 5725-1) :

Conditions où les résultats d'essai sont obtenus par la même méthode sur des individus d'essais identiques, dans le même laboratoire, avec le même ou différents opérateurs à des jours différents.

Donc individus d'essai identiques, laboratoires différents, opérateurs différents, équipements différents ou à des époques différentes.

Dans le cas de la répétabilité toutes les conditions sont identiques, dans le cas de la reproductibilité, les conditions sont variables, c'est le choix de l'analyste de faire varier tel ou tel facteur en fonction de l'objectif fixé.

Limite de détection :

C'est la plus petite concentration pouvant être détectée, mais non quantifiée
Généralement obtenue à partir de l'estimation de l'écart-type du blanc, $3 \cdot s_{\text{blanc}}$

➤ La méthode du blanc

Elle nécessite la possibilité de disposer d'un échantillon blanc ne contenant pas l'analyse à doser. On répète la mesure du signal n_B fois sur le blanc et on désigne par :

La limite de détection est donnée comme la concentration conduisant à un signal égal à :

En reportant dans l'équation, on obtient :

$$LD = \frac{\bar{y}_B + 3s_B - a_0}{a_1}$$

Avec :

\bar{y}_B = moyenne des n_B valeurs obtenues et S_B = écart-type à $(n_B - 1)$ ddl de ces n_B valeurs ;

➤ Méthode issue de la courbe d'étalonnage

Cette méthode, en plus des coefficients de la courbe d'étalonnage, elle tient compte aussi de la linéarité de la courbe d'étalonnage. Il existe deux cas, selon que a_0 (l'ordonnée à l'origine) est nul ou non.

◆ Cas où $a_0 = 0$

La formule de calcul est la suivante

$$LD = t \frac{Sr}{a_1} \sqrt{\frac{1}{n_0}}$$



Avec :

t de student à n-1 ddl

Sr : l'écart type résiduel

n₀ : le nombre de répétition du signal pour chaque mesure.

Limite de quantification :

Plus petite concentration pouvant être quantifiée avec une incertitude acceptable. Egalement obtenue à partir de l'estimation de l'écart-type du blanc, $10 \cdot s_{\text{blanc}}$

Il est habituel de prendre : $LQ = 3.33LD$

Justesse (NF ISO 5725-1) :

Étroitesse de l'accord entre la valeur moyenne obtenue à partir d'une large série de résultats d'essais et une valeur de référence acceptée.

La valeur de référence peut être connue "a priori" parce que l'on utilise un étalon certifié, ou être le résultat d'une méthode de référence reconnue juste.



Chapitre III
Validation du méthode d'analyse des sulfates par
spectrophotométrie UV visible





I. Détermination de la teneur en Sulfates par spectrophotomètre d'UV visible

Méthode par néphélogéométrie:

◆ Définition

Les ions sulfates sont indicateur de l'eau à traiter car leur présence est liée à la nature des terrains traversés, comme ils peuvent être un témoin de l'existence de rejets industriels.

Les concentrations supérieures à 250 mg/l peuvent provoquer des diarrhées chez l'enfant.

◆ Principe :

Les ions sulfates se dosent par la méthode néphélogéométrique son principe consiste à faire précipiter ces ions en milieu chlorhydrique à l'état de sulfate de baryum.



Le précipité ainsi obtenu est stabilisé à l'aide d'une solution de « TWEEN20 ». Les suspensions homogènes sont mesurées au spectrophotomètre à une longueur d'onde 650 nm.

◆ Réactifs :

- Solution étalon de sulfate de sodium à 120mg/l de SO_4^{2-} .
 - Sulfate de sodium anhydre : 0,1775g
 - Eau distillée : 1000ml
- Solution d'acide chlorhydrique : 1/10
- Solution de TWEEN 20% à 25%
- Solution de chlorure de baryum : 10g
 - TWEEN 20 : 20ml
 - Eau distillée : 100ml

◆ Mode opératoire

Dans un erlenmeyer introduire successivement :

- 39ml d'eau distillée et on ajoute 1ml HCl concentré au (1 /10)
- 5ml de la solution de chlorure de baryum stabilisé (2 min)
- Préparer dans les mêmes conditions un tube témoin en remplaçant l'eau à analyser par l'eau distillé
- Agiter deux à trois fois énergiquement
- Se reporter la courbe d'étalonnage



✦ Courbe d'étalonnage

Dans une série de tubes à essais numéroté, introduire successivement :

Tableau 2 : préparation des solutions étalons des sulfates:

| Numéro de fiole | témoin | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
|--|--------|----|----|----|----|----|----|
| Solution étalon fille (ml) | 0 | 1 | 3 | 5 | 7 | 9 | 10 |
| Eau distillée (ml) | 39 | 38 | 36 | 34 | 32 | 30 | 29 |
| HCl 1/10 (ml) | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| Solution de chlorure de baryum stabilisé (ml) | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 |
| correspondance mg /l de so_4^- par spectrophotomètre | 0 | 3 | 9 | 15 | 21 | 27 | 30 |

Agiter énergiquement et laisser reposer 15 minute agiter de nouveau et faire les lecture au spectrophotomètre à la longueur d'onde de 650nm. Tenir compte de la valeur lue pour le témoin

Expression de résultats :

Pour une prise d'essais de 39ml la courbe donne directement la teneur en sulfate exprimé en mg de SO_4^-/l

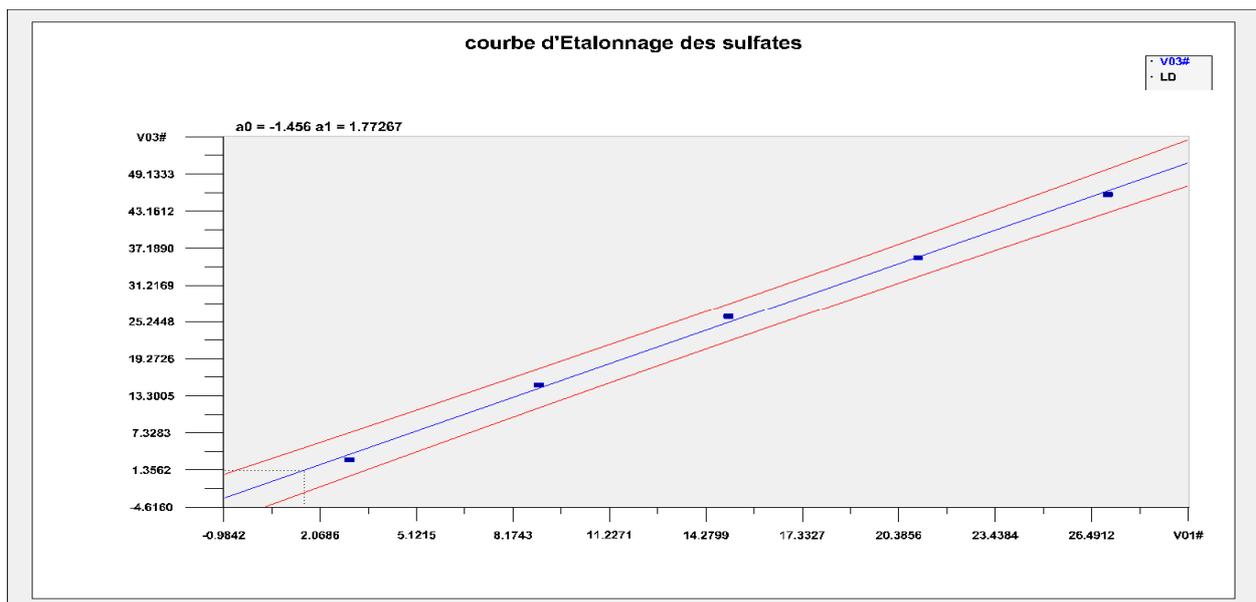


Figure 1 : Courbe d'étalonnage des sulfates

Avec :

- Vo3 # : Réponse (concentration des sulfates)
- Vo1#: facteur (concentration)
- Nombre d'observation: 5
- Coefficient de corrélation: 0.99

Préparation de la gamme d'étalonnage :



Figure 2 : Préparations de la gamme d'étalonnage

II. Résultats et discussion

Après vérification de **normalité** on a commencé les essais pour le test de linéarité.

II.1. Linéarité

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

a. Régression linéaire

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

Le dosage de SO_4^{2-} est répété 5 fois pour chaque étalon de travail (3, 9, 15, 21, 27 mg/l) les mesures sont regroupées dans tableau 3.



Avec :

X_{ij} : la concentration de SO_4^{2-} dans l'étalon de travail

Y_{ij} : la concentration de SO_4^{2-} mesuré.

Tableau 3 : Application de la linéarité (régression linéaire)

| niveaux | x_{ij} | Y_{ij} | $(x_{ij} - \bar{x})^2$ | $(y_{ij} - \bar{y})^2$ | $(x_{ij} - \bar{x})(y_{ij} - \bar{y})$ |
|----------|----------|----------|------------------------|------------------------|--|
| 1 | 3 | 2.95 | 144.000 | 487.579 | 264.974 |
| | 3 | 3.04 | 144.000 | 483.613 | 263.894 |
| | 3 | 3.01 | 144.000 | 484.933 | 264.254 |
| | 3 | 3 | 144.000 | 485.374 | 264.374 |
| | 3 | 3.03 | 144.000 | 484.053 | 264.014 |
| 2 | 9 | 15.04 | 36.000 | 99.824 | 59.947 |
| | 9 | 15.4 | 36.000 | 92.760 | 57.787 |
| | 9 | 15.01 | 36.000 | 100.424 | 60.127 |
| | 9 | 15.5 | 36.000 | 90.844 | 57.187 |
| | 9 | 15.52 | 36.000 | 90.463 | 57.067 |
| 3 | 15 | 26.1 | 0.000 | 1.142 | 0.000 |
| | 15 | 27.16 | 0.000 | 4.532 | 0.000 |
| | 15 | 27.11 | 0.000 | 4.321 | 0.000 |
| | 15 | 25.65 | 0.000 | 0.383 | 0.000 |
| | 15 | 26.72 | 0.000 | 2.852 | 0.000 |
| 4 | 21 | 35.66 | 36.000 | 112.971 | 63.773 |
| | 21 | 36.18 | 36.000 | 124.296 | 66.893 |
| | 21 | 35.91 | 36.000 | 118.348 | 65.273 |
| | 21 | 33.86 | 36.000 | 77.948 | 52.973 |
| | 21 | 36.69 | 36.000 | 135.928 | 69.953 |
| 5 | 27 | 45.87 | 144.000 | 434.256 | 250.066 |
| | 27 | 44.51 | 144.000 | 379.424 | 233.746 |
| | 27 | 44.36 | 144.000 | 373.603 | 231.946 |
| | 27 | 43.9 | 144.000 | 356.032 | 226.426 |
| | 27 | 44.6 | 144.000 | 382.938 | 234.826 |
| | = X | = Y | SCE _x | SCE _y | SPE _{xy} |
| | 15.000 | 25.031 | 1800.000 | 5408.840 | 3109.500 |

Avec :

X_{ij} : la concentration de SO_4^{2-} dans l'étalon de travail

Y_{ij} : la concentration de SO_4^{2-} mesuré.

SCE_x : somme des carrées des écarts pour x_{ij}

$$SCE_x = \sum (x_{ij} - \bar{x})^2$$



SCEy : somme des carrées des écarts pour yij

$$SCEy = \sum (y_{ij} - \bar{y})^2$$

SCExy : somme des produits des écarts

$$SCExy = \sum (x_{ij} - \bar{x})(y_{ij} - \bar{y})$$

➤ **Résultats et calculs des paramètres :**

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

Tableau 4 : Calculs des paramètres

| \bar{X} | \bar{Y} | SCE _x | SCE _y | SPE _{xy} | s_r^2 | N |
|-----------|-----------|------------------|------------------|-------------------|----------|-------|
| 15.000 | 25.031 | 1800.000 | 5408.840 | 3109.500 | 1.616461 | 25.00 |

| a_1 | $s_{a_1}^2$ | b_1 | $s_{b_1}^2$ | r_1 |
|--------|-------------|----------|-------------|--------|
| 1.7275 | 0.000898 | -0.88130 | 0.2667161 | 0.9966 |

Avec

Tableau 5 : Paramètres statistiques

| Paramètres | définition | formule |
|------------|------------|---------|
| | | |



| | | |
|----|--|---|
| A | la pente | $a = \frac{SPE_{xy}}{SCE_x}$ |
| B | l'ordonnée à l'origine | $b = \bar{Y} - a\bar{X}$ |
| N | nombre total des mesures | $N = n.p$ |
| R | coefficient de corrélation | $r = \frac{SPE_{xy}}{\sqrt{SCE_x SCE_y}}$ |
| Sa | l'écart type de la pente | $Sa = \sqrt{S^2/SCE_x}$ |
| Sb | l'écart type de l'ordonnée à l'origine | $Sb = \sqrt{Sr \left(\frac{1}{N} + \frac{\bar{X}^2}{SCE_x} \right)}$ |
| Sr | l'écart type des résidus | $Sr = \sqrt{\frac{SCE_y - a^2 SCE_x}{N - 2}}$ |

Tableau 6 : Intervalle de confiance sur la pente

| a_1 | S_{a1} | N | $t_{(0,05, 23)}$ | $t_{(0,05, 23)} * S_{a1}$ | $a_{1 \min}$ | $a_{1 \max}$ |
|--------|----------|----|------------------|---------------------------|--------------|--------------|
| 1.7275 | 0.029967 | 25 | 2.069 | 0.06199 | 1.6655 | 1.7895 |

Avec :

$$IC = a \pm t(95\%, N-2) .S_{a1}$$

Tableau 7 : Intervalle de confiance sur l'ordonnée à l'origine

| b_1 | S_{b1} | N | $t_{(0,05, 23)}$ | $t_{(0,05, 23)} * S_{b1}$ | $b_{1 \min}$ | $b_{1 \max}$ |
|---------|-----------|----|------------------|---------------------------|--------------|--------------|
| -0.8813 | 0.5164457 | 25 | 2.069 | 1.068 | -1.950 | 0.187 |



Avec :

$$IC = b \pm t(95\%, N-2) \cdot S_{b1}$$

Tableau 8 : Détermination de la limite de la détection et la quantification issue de la courbe d'étalonnage

| | |
|----|-------------------|
| LD | 0.63339709(mg /l) |
| LQ | 2.72608582(mg/l) |

Cette méthode, en plus des coefficients de la courbe d'étalonnage, elle tient compte aussi de la linéarité de la courbe d'étalonnage.

Méthode issue de l'étude du blanc de matrice :

On prépare un volume suffisant d'une solution assimilée à un blanc. Fractionner ce volume en 10 prises d'essai identiques. Réaliser une analyse complète sur chacune des prises d'essai dans des conditions préétablies.

Tableau 9 : résultats de la méthode des blancs

| | | | | | | | | | | |
|-------------------|-------|------|-----|------|------|------|------|-------|-------|------|
| Réponses du blanc | 0,007 | 0,06 | 0,2 | 0,02 | 0,05 | 0,06 | 0,09 | 0,003 | 0,023 | 0,04 |
|-------------------|-------|------|-----|------|------|------|------|-------|-------|------|

| | |
|----|------------------|
| LD | 0.64144956(mg/l) |
| LQ | 2.13602704(mg/l) |

Interprétation

La limite de détection LD est égale à 0,063 donc on peut dire que la concentration de SO_4^{2-} qu'on peut détecter est de l'ordre de 0,063mg/l

De même pour la limite de quantification LQ qui est égale à 2,72mg/l c'est-à-dire que la concentration de SO_4^{2-} qu'on peut mesurer avec précision est de 2,72mg/l.

- En comparant la limite de détection et de quantification et de la méthode issue du blanc et ceux de la méthode d'étalonnage on peut déduire que les valeurs sont proches.

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

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

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

✓ Vérification de l'existence d'une pente significative :

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



$$F_1 = S_1^2 / S_r^2 > F_{(\alpha; 1; N-2)}$$

Avec :

S_1^2 : variance de régression

S_r^2 : variance résiduelle

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

α : risque d'erreur ($\alpha=5\%$)

N ; nombre total de résultats

On a :

| Description du test | Paramètre | Définition | Formule |
|---------------------|-----------|---|--|
| | SCEr | somme des carrés des écarts résiduels | $SCEr = \sum_{i=1}^p \sum_{j=1}^{n_j} (Y_{ij} - \hat{Y})^2$ |
| | SCEl | somme des carrés des écarts dus à la régression | $SCEl = \sum_{i=1}^p \sum_{j=1}^{n_j} (\hat{Y} - \bar{Y})^2$ |
| | SCEt | somme des carrés des écarts à la moyenne | $SCEt = SCEr + SCEl$ |
| | S_1^2 | variance de régression | $S_1^2 = \frac{SCEl}{1}$ |
| | S_r^2 | variance résiduelle | $S_r^2 = \frac{SCEr}{N - 2}$ |

t

l'inégalité est vérifiée ou si le test est significatif $F_1 > F_{(\alpha; 1; N-2)}$ on conclut à

- 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.

Les résultats trouvés sont regroupés dans le tableau suivant :

Tableau 10 : résultats pour la vérification de l'existence d'une pente significative

$$\tilde{Y} = ax_{ij} + b$$

| niveaux | X _{ij} | Y _{ij} | y _{ij} de la pente | (y _{ij} - y _{ij}) ² | (y _{ij} - \bar{y}) ² |
|---------|-----------------|-----------------|-----------------------------|--|--|
| 1 | 3.000 | 2.950 | 4.301 | 1.82574 | 429.732900 |
| | 3.000 | 3.040 | 4.301 | 1.59063 | 429.732900 |
| | 3.000 | 3.010 | 4.301 | 1.66720 | 429.732900 |
| | 3.000 | 3.000 | 4.301 | 1.69312 | 429.732900 |
| | 3.000 | 3.030 | 4.301 | 1.61595 | 429.732900 |
| 2 | 9.000 | 15.040 | 14.666 | 0.13973 | 107.433225 |
| | 9.000 | 15.400 | 14.666 | 0.53846 | 107.433225 |



| | | | | | |
|----------|--------|----------------|--------|-------------|--------------|
| | 9.000 | 15.010 | 14.666 | 0.11820 | 107.433225 |
| | 9.000 | 15.500 | 14.666 | 0.69522 | 107.433225 |
| | 9.000 | 15.520 | 14.666 | 0.72897 | 107.433225 |
| 3 | 15.000 | 26.100 | 25.031 | 1.142333 | 0.000000 |
| | 15.000 | 27.160 | 25.031 | 4.531789 | 0.000000 |
| | 15.000 | 27.110 | 25.031 | 4.321409 | 0.000000 |
| | 15.000 | 25.650 | 25.031 | 0.382913 | 0.000000 |
| | 15.000 | 26.720 | 25.031 | 2.852045 | 0.000000 |
| 4 | 21.000 | 35.660 | 35.396 | 0.069590 | 107.433225 |
| | 21.000 | 36.180 | 35.396 | 0.614342 | 107.433225 |
| | 21.000 | 35.910 | 35.396 | 0.263990 | 107.433225 |
| | 21.000 | 33.860 | 35.396 | 2.359910 | 107.433225 |
| | 21.000 | 36.690 | 35.396 | 1.673918 | 107.433225 |
| 5 | 27.000 | 45.870 | 45.761 | 0.011837 | 429.732900 |
| | 27.000 | 44.510 | 45.761 | 1.565501 | 429.732900 |
| | 27.000 | 44.360 | 45.761 | 1.963361 | 429.732900 |
| | 27.000 | 43.900 | 45.761 | 3.464065 | 429.732900 |
| | 27.000 | 44.600 | 45.761 | 1.348385 | 429.732900 |
| | | Moyenne | | SCEe | SCEnl |
| | | 25.031 | | 37.178614 | 5371.661 |

Tableau 11 : Test de Fisher pour la validité de la régression

| <i>Sources de variation</i> | <i>SCE</i> | <i>DDL</i> | <i>Variances</i> | <i>FI</i> | <i>F(0,05,1,23)</i> |
|---|--------------------|------------|------------------|------------------|---------------------|
| <i>résiduelle (Sr²)</i> | 37.178614 | 23 | 1.616461 | 3323.0988 | 4.28 |
| <i>régression(linéaire)(Sl²)</i> | 5371.661250 | 1 | 5371.6613 | | |
| <i>Totale</i> | 5408.839864 | 24 | | | |

Interprétation :

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

✓ **Vérification de la validité de la droite de régression :**

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



$$Fnl = \frac{Snl^2}{Se^2} < F(\alpha; p - 2; N - p)$$

Avec :

Snl^2 : Variance due à l'erreur du modèle (non linéaire).

Se^2 : Variance expérimentale.

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

α : Risque de premier espèce ($\alpha = 5\%$).

N : nombre total de résultats.

p : nombre de niveau.

SCEe : somme des carrés des écarts dus à une erreur expérimentale

$$SCEe = \sum_{i=1}^p \sum_{j=1}^{n_j} (Y_{ij} - \bar{Y}_i)^2$$

SCEnl : somme des carrés des écarts dus une erreur de modèle

$$SCEnl = \sum_{i=1}^p \sum_{j=1}^{n_j} (\bar{Y} - \widehat{Y}_{ij})^2$$

S_e^2 : variance expérimentale

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

Description du test

-Si cette inégalité est vérifié ($Fnl < F(\alpha; p-2; N-p)$) ou si le test n'est pas significatif l'erreur du modèle est négligeable ; le domaine de linéarité est considéré comme valide au seuil de probabilité considéré

-Si le rapport Fnl est supérieur à la valeur critique $F(\alpha; p-2; N-p)$ le domaine choisi n'est pas linéaire alors il faut réduire. Dans ce cas, il est recommandé de décaler la dernière solution étalon et de refaire le test.

Les résultats trouvés sont regroupés dans le tableau suivant :

Tableau 12 : Résultats pour la vérification de la validité de la droite de régression

| niveaux | xij | yij | \widehat{y}_{ij} de la pente | Variance | $(\widehat{y}_{ij} - y_{ij})^2$ | $(\widehat{y}_{ij} - \bar{y})^2$ |
|---------|-----|-------|--------------------------------|----------|---------------------------------|----------------------------------|
| 1 | 3 | 2.95 | 4.301 | 3.006 | 0.003136 | 1.677543 |
| | 3 | 3.04 | 4.301 | | 0.001156 | 1.677543 |
| | 3 | 3.01 | 4.301 | | 0.000016 | 1.677543 |
| | 3 | 3 | 4.301 | | 0.000036 | 1.677543 |
| | 3 | 3.03 | 4.301 | | 0.000576 | 1.677543 |
| 2 | 9 | 15.04 | 14.666 | 15.294 | 0.064516 | 0.394133 |
| | 9 | 15.4 | 14.666 | | 0.011236 | 0.394133 |



| | | | | | | |
|----------|----|----------------|--------|---------------|-----------------|------------------|
| | 9 | 15.01 | 14.666 | | 0.080656 | 0.394133 |
| | 9 | 15.5 | 14.666 | | 0.042436 | 0.394133 |
| | 9 | 15.52 | 14.666 | | 0.051076 | 0.394133 |
| 3 | 15 | 26.1 | 25.031 | 26.548 | 0.200704 | 2.300682 |
| | 15 | 27.16 | 25.031 | | 0.374544 | 2.300682 |
| | 15 | 27.11 | 25.031 | | 0.315844 | 2.300682 |
| | 15 | 25.65 | 25.031 | | 0.806404 | 2.300682 |
| | 15 | 26.72 | 25.031 | | 0.029584 | 2.300682 |
| 4 | 21 | 35.66 | 35.396 | 35.660 | 0.000000 | 0.069590 |
| | 21 | 36.18 | 35.396 | | 0.270400 | 0.069590 |
| | 21 | 35.91 | 35.396 | | 0.062500 | 0.069590 |
| | 21 | 33.86 | 35.396 | | 3.240000 | 0.069590 |
| | 21 | 36.69 | 35.396 | | 1.060900 | 0.069590 |
| 5 | 27 | 45.87 | 45.761 | 44.648 | 1.493284 | 1.239214 |
| | 27 | 44.51 | 45.761 | | 0.019044 | 1.239214 |
| | 27 | 44.36 | 45.761 | | 0.082944 | 1.239214 |
| | 27 | 43.9 | 45.761 | | 0.559504 | 1.239214 |
| | 27 | 44.6 | 45.761 | | 0.002304 | 1.239214 |
| | | moyenne | | | SCEe | SCEnl |
| | | 25.0312 | | | 8.772800 | 28.405814 |

Tableau 13 : test de Fisher pour la validité de droite de régression

| <u>Inte</u> | <u>sources de variation</u> | <u>SCE</u> | <u>DDL</u> | <u>Variance</u> | <u>Fnl</u> | <u>F(0,05;3;20)</u> |
|-------------|---|---------------------|------------|--------------------|--------------|---------------------|
| <u>rpré</u> | S²e : expérimentale SCEe | 8.7728000 | 20 | 0.4386400 | 2.816 | 3.1 |
| <u>tati</u> | S²n L : erreur modél (non linéaire) | 28.4058140 | 3 | 1.2350354 | | |
| <u>on</u> | erreur Totale | 5408.8398640 | 24 | 225.3683277 | | |

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

II.2. Fidélité

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

Test de Cochran



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

$$C = \frac{S^2_{max}}{\sum_{i=1}^p S^2_i}$$

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

S^2_{max} : écart type maximal de l'ensemble pSi²

Description du test

- Si le facteur C calculé est inférieur ou égale au facteur lu sur la table avec un risque α de 5% alors la variance testée est considérée comme homogène
- Dans le cas contraire, la variance est dite suspecte aberrante selon le seuil considéré (α : 5% ou 1%) et les valeurs de la série incriminée doivent être alors testées.

Trois opérateurs effectuent la mesure de 5 essais pendant 3jours. Les résultats sont regroupés dan le tableau suivants

| séries | essais | Quantité introduite (mg) | Quantité retrouvée (mg) | R% | | S_i^2 |
|--------|--------|--------------------------|-------------------------|--------|--------|---------|
| 1 | 1/1 | 21 | 38.5 | 183.33 | 175.85 | 20.2555 |
| | 2/1 | 21 | 36.22 | 172.48 | | |
| | 3/1 | 21 | 37.09 | 176.62 | | |
| | 4/1 | 21 | 36.57 | 174.14 | | |
| | 5/1 | 21 | 36.26 | 172.67 | | |
| 2 | 1/2 | 21 | 36.83 | 175.38 | 176.1 | 3.05102 |
| | 2/2 | 21 | 36.44 | 173.52 | | |
| | 3/2 | 21 | 37.02 | 176.29 | | |
| | 4/2 | 21 | 37.38 | 178 | | |
| | 5/2 | 21 | 37.23 | 177.29 | | |
| 3 | 1/3 | 21 | 38.1 | 181.43 | 185.91 | 11.5027 |
| | 2/3 | 21 | 38.5 | 183.33 | | |
| | 3/3 | 21 | 39.27 | 187 | | |
| | 4/3 | 21 | 39.61 | 188.62 | | |
| | 5/3 | 21 | 39.73 | 189.19 | | |



| | | | |
|--|----------------|---------------------|--|
| | Moyenne | Ecart type moyen | |
| | 179.29 | 5.74185 | |

Tableau14 : Résultats et calculs de taux de recouvrement.

- Vérification de l'homogénéité des variances et des moyennes des niveaux

Tableau15 : Résultats de vérification de l'homogénéité des variances

| TEST DE COCHRAN | | | |
|------------------------|------------------|------------------|-----------------|
| S^2_{max} | $\sum S_i^2$ | C_0 calculé | $C_{(5\%,3,7)}$ |
| 20.2555556 | 34.809297 | 0.582 | 0.684 |

Interprétation

La valeur C_0 calculée est inférieure à 0,684 valeur lue sur la table de COCHRAN avec un risque de 5% ; donc l'ensemble des variances des différents niveaux est considéré comme homogène.

Test de GRUBBS

Tableau 16: Vérification de l'homogénéité des moyennes des niveaux (test de GRUBBS)

| TEST de GRUBBS | Test des moyennes | | $G1_{calculé}$ | $G_{table(5\%, 3)}$ |
|----------------|---|---------------|----------------|---------------------|
| | MAX[y_i moy] | 185.91 | 1.154 | 1.155 |
| | MIN[y_i moy] | 175.85 | 0.6 | |
| | Test des valeurs suspectes Série incriminée : 1 | | $G2_{calculé}$ | $G_{table(5\%, 7)}$ |
| | MAX[y_i] | 183.33 | 1.663 | 2.02 |
| | MIN[y_i] | 172.48 | 0.749 | |

Interprétation

Les valeurs $G1$ trouvées sont inférieures à la valeur lue sur la table de GRUBBS, alors les moyennes testées sont considérées comme correctes au seuil de probabilité de 5%.

Les valeurs $G2$ trouvées sont inférieures à la valeur lue sur la table de GRUBBS avec un risque de 5% alors les résultats des deux séries incriminées sont homogènes.

On va calculer les coefficients de variation de répétabilité et de reproductibilité :

Tableau 17 : Application de la fidélité

| Séries | n_i | n_i^2 | y_{ij} | y_i | $n_i (y_i - \bar{y})^2$ | S_i^2 | $(n_i-1).S_i^2$ |
|--------|-------|---------|----------|--------|-------------------------|------------|-----------------|
| 1 | 5 | 25 | 183.33 | 175.85 | 49.5803624 | 20.2555556 | 81.0222222 |
| | | | 172.48 | | | | |
| | | | 176.62 | | | | |



| Répétabilité | | Variance (S_r^2) | | $t_{(95\%, 14)}$ | Seuil de répétabilité | | Cvr |
|--------------|----|----------------------|--------|------------------|-----------------------|------------|------------|
| | | 11.6 | | 2.145 | 10.33 | | 1.9 |
| 2 | 5 | 25 | 174.14 | 176.1 | 42.089465 | 3.05102041 | 12.2040816 |
| | | | 172.67 | | | | |
| | | | 175.38 | | | | |
| | | | 173.52 | | | | |
| | | | 176.29 | | | | |
| | | | 178 | | | | |
| 3 | 5 | 25 | 177.29 | 185.91 | 239.271972 | 11.5027211 | 46.0108844 |
| | | | 181.43 | | | | |
| | | | 183.33 | | | | |
| | | | 187 | | | | |
| | | | 188.62 | | | | |
| 3 | 15 | 75 | 189.19 | 179 | 330.9418 | | 139.237188 |
| | | | | | | | |
| P | N | Σn_i^2 | y | | SCE_d | | SCE_r |

Tableau 18 : Calculs de coefficient de variation de la répétabilité

Tableau 18 : Calculs de coefficient de variation de reproductibilité

| Reproductibilité | \bar{n} | S_d^2 | S_L^2 | S_R^2 | CVR |
|------------------|------------------|---------|---------------------------|---------|------|
| | 5 | 165.47 | 30.77 | 42.38 | 3.64 |
| | $t_{(95\%, 14)}$ | | Seuil de reproductibilité | | |
| | 2.145 | | 19.75 | | |

Tableau 20 : Tableau récapitulatif

| | | |
|--|---------|------|
| coefficient de variation de répétabilité | Cvr (%) | 1.90 |
| coefficient de variation de reproductibilité | CVR (%) | 3.64 |

Interprétation :

Cvr et CVR sont inférieure à 5% donc la méthode est fidèle.

II.3. Justesse



La
est

justesse
l'écart

| concentration des sulfates | valeur de référence |
|----------------------------|---------------------|
| 2.95 | 3 |
| 3.04 | 3 |
| 3.01 | 3 |
| 3.00 | 3 |
| 3.03 | 3 |

systematique d'une valeur obtenue par rapport à une valeur considérée comme exacte, écart de mesure.

La comparaison de la teneur des sulfates donnée par essai inter laboratoire par rapport à la valeur moyenne d'une série de 10 essais réalisée dans des conditions de répétabilité. On a utilisé la comparaison des moyennes via le test de student et en utilisant l'utilitaire d'analyse sur Excel, les résultats sont représentés dans le tableau suivant :

Tableau 21 : Résultats d'analyse



| | |
|------|---|
| 2.99 | 3 |
| 3.02 | 3 |
| 3.04 | 3 |
| 3.01 | 3 |
| 2.98 | 3 |

Tableau 22 : Résultats et calculs de test de student

| Moyenne | Ecart type | Statistique t | Valeur critique t |
|---------|------------|---------------|-------------------|
| 3 ,007 | 0 ,027 | 0.782 | 2.262 |

Interprétation

On constate que t statistique est inférieur à la valeur critique t.

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

II.4. suivie chronologique des paramètres : conductivité et turbidité

Afin de réaliser le suivi chronologique des paramètres de conductivité et de turbidité ; Les mesures des paramètres turbidité et conductivité ont été fait sur 5 échantillons d'eau potable quotidiennement pendant 30 jours

Le tableau ci-dessous représente les valeurs des paramètres du suivi chronologique, ainsi que la moyenne, l'écart-type et l'étendue.

- Les enregistrements sont regroupés sous forme d'une carte de contrôle réalisé par logiciel Lumière.

Tableau 23: Tableau récapitulatif des différents paramètres du suivi chronologique calculés par Excel

| paramètres | conductivité | turbidité |
|------------|--------------|-----------|
| moyenne | 840,07 | 0,27 |
| écart type | 203,46 | 0,14 |
| étendue | 631,00 | 0,52 |
| LCS | 1450,43 | 0,70 |
| LCI | 229,70 | -0,15 |



| | | |
|-----|---------|-------|
| LSS | 1246,98 | 0,55 |
| LSI | 433,16 | -0,01 |
| CV | 24,22 | 51,97 |

✚ *Suivi chronologique de la turbidité et la conductivité :*

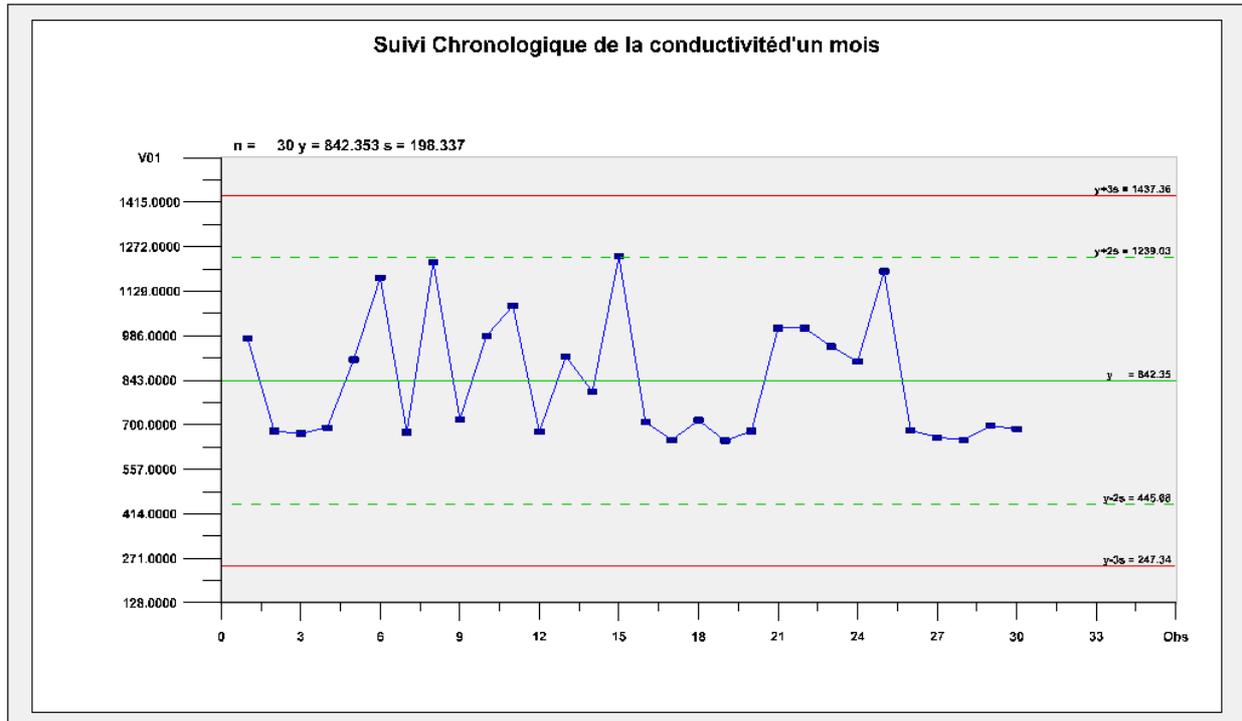


Figure 3 : Suivi chronologique d'un mois de la conductivité

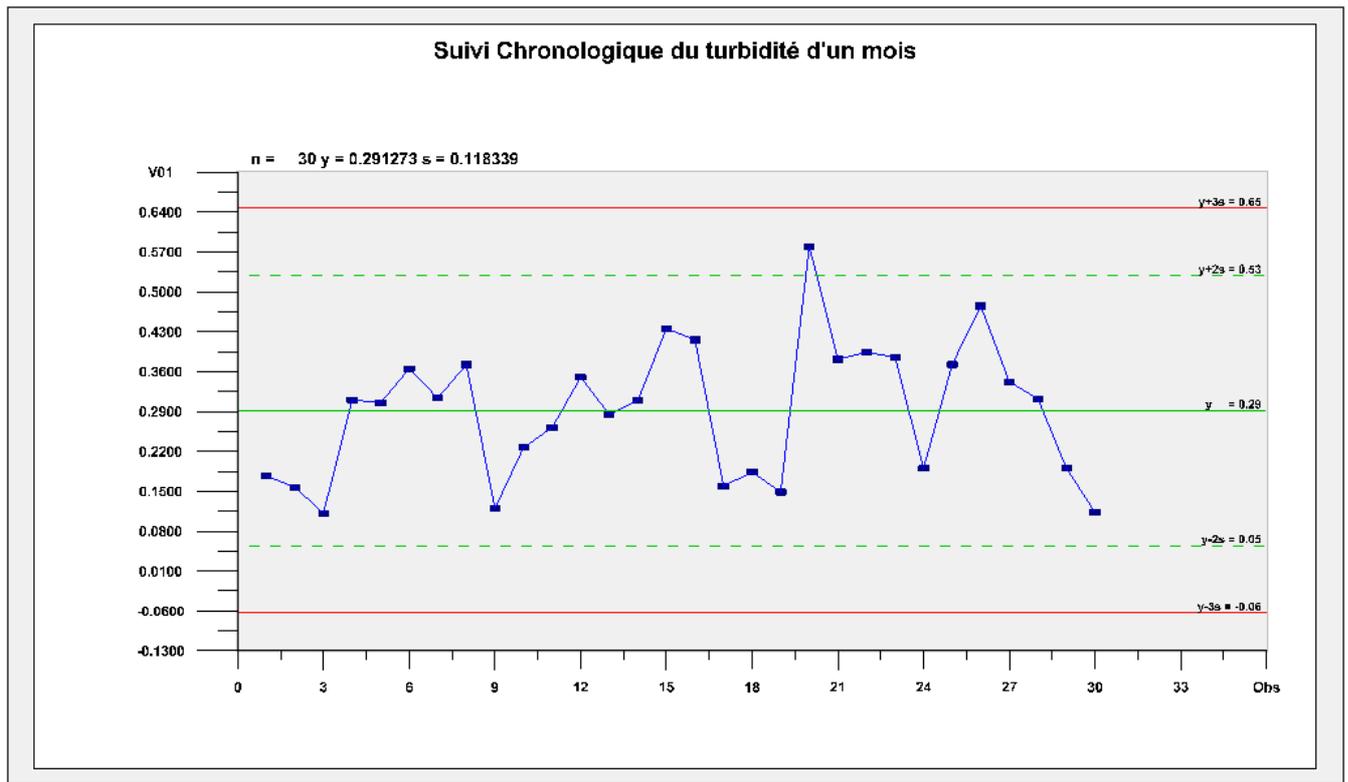


Figure 4 : suivi chronologique d'un mois de la turbidité

Interprétation des cartes de contrôle

➤ Pour la conductivité :

- Généralement, on observe que la tendance et la dispersion des points autour de la valeur centrale sont statistiquement constantes dans le temps, donc on peut dire que la conductivité est stable.
- Aucun point n'est en dehors des limites et il n'y a pas de succession de points qui pourraient indiquer la présence des causes assignables.
- La carte de contrôle montre que les résultats sont réglés et stables donc pas de correction à envisager.

➤ Pour la turbidité

Il n'y a aucun point en dehors des limites de contrôle mais on remarque que la moyenne des échantillons augmente et diffère d'une zone à autre, et diminue avec l'utilisation des échantillons d'une zone différentes

Conclusion :



Un point en dehors ou dans les des limites de surveillance est naturel, cependant si on commence à en avoir plusieurs et avec une certaine uniformité on doit intervenir pour corriger la situation.

CONCLUSION

Mon travail au sein du laboratoire de contrôle de qualité d'eau potable de la Régie autonome intercommunale de distribution d'eau et d'électricité de la wilaya de Fès a porté sur une étude de validation de la méthode d'analyse des sulfates par spectrophotomètre d'UV visible, Cette étude m'a permis de déterminer les performances de la méthode précitée afin de remplacer la méthode gravimétrique, qui demande beaucoup de temps pour doser les sulfates.

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

La linéarité est vérifiée par les tests suivants :



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

La fidélité est vérifiée par le calcul des coefficients de variation de répétabilité et reproductibilité

La justesse est vérifiée par le test de student par essai inter laboratoire

Suite à ces résultats satisfaisants, on peut confirmer que la méthode d'analyse du sulfate dans l'eau potable par spectrophotomètre d'UV visible est apte à être appliquée

Ainsi l'élaboration des cartes de contrôle montre que la conductivité et la turbidité sont stables