

Qualité de l'eau - Détermination de l'alcalinité -

Partie 1:

Détermination de l'alcalinité totale et composite

1 Domaine d'application

La présente partie de l'ISO 9963 prescrit une méthode pour la détermination titrimétrique de l'alcalinité. Elle est destinée à l'analyse de l'eau naturelle et traitée, de l'eau résiduaire et peut être directement utilisée pour les eaux ayant une concentration d'alcalinité jusqu'à 20 mmol/l. Pour les échantillons contenant des concentrations supérieures d'alcalinité, il convient de prendre une portion d'essai plus faible pour l'analyse. La limite inférieure est de 0,4 mmol/l. Les matières en suspension sous forme de carbonate peuvent interférer avec l'analyse. Cette interférence peut être réduite par filtration avant le titrage.

La détection du point de virage à l'aide d'un pH-mètre est moins sujette aux interférences que l'usage d'un indicateur.

2 Références normatives

Les normes suivantes contiennent des dispositions qui, par suite de la référence qui en est faite, constituent des dispositions valables pour la présente partie de l'ISO 9963. Au moment de la publication, les éditions indiquées étaient en vigueur. Toute norme est sujette à révision et les parties prenantes des accords fondés sur la présente partie de l'ISO 9963 sont invitées à rechercher la possibilité d'appliquer les éditions les plus récentes des normes indiquées ci-après. Les membres de la CEI et de l'ISO possèdent le registre des Normes internationales en vigueur à un moment donné.

ISO 385-1:1984, *Verrerie de laboratoire - Burettes - Partie 1: Spécifications générales.*

ISO 3696:1987, *Eau pour laboratoire à usage analytique - Spécification et méthodes d'essai.*

ISO 5667-1:1980, *Qualité de l'eau - Échantillonnage - Partie 1: Guide général pour l'établissement des programmes d'échantillonnage.*

ISO 5667-2:1991, *Qualité de l'eau - Échantillonnage - Partie 2: Guide général sur les techniques d'échantillonnage.*

ISO 6107-2:1989, *Qualité de l'eau - Vocabulaire - Partie 2.*

CEI 746-2:1982, *Expression des qualités de fonctionnement des analyseurs électrochimiques - Deuxième partie: Mesure du pH.*

3 Définitions

Pour les besoins de la présente partie de l'ISO 9963, les définitions suivantes s'appliquent.

3.1 alcalinité (A): Capacité quantitative des milieux aqueux à réagir avec les ions hydrogène. [ISO 6107-2]

3.2 alcalinité au point de virage du rouge de méthyle (orange de méthyle): Un mesurage arbitraire de l'alcalinité totale (A_T) de l'eau est obtenue par titrage jusqu'au virage du rouge de méthyle (orange de méthyle) (pH 4,5). On détermine ainsi l'hydrogencarbonate, le carbonate et l'hydroxyde présents dans l'eau.

3.3 alcalinité au point de virage de la phénolphtaléine (alcalinité composite) (A_p): On attribue arbitrairement à la mesure par titrage jusqu'au point de virage de la phénolphtaléine (pH 8,3) l'alcalinité correspondant à la totalité des hydroxydes et à la moitié de la teneur en carbonate d'une eau. [ISO 6107-2]

NOTE 1 L'alcalinité de l'eau est principalement fonction des concentrations en hydrogénocarbonate, carbonate et hydroxyde. D'autres substances tampon (X) telles que l'ammoniaque, le borate, le phosphate, le silicate et les anions organiques peuvent être incluses dans la détermination.

$$A_p \approx c(\text{CO}_3^{2-}) - c(\text{CO}_2\text{aq}) + c(\text{OH}^-) - c(\text{H}^+) + c(\text{X})$$

$$A_T \approx 2c(\text{CO}_3^{2-}) + c(\text{HCO}_3^-) + c(\text{OH}^-) - c(\text{H}^+) + c(\text{X})$$

Par définition, l'alcalinité composite est de 0 pour les eaux ayant un pH inférieur ou égal à 8,3.

4 Principe

L'échantillon est titré à l'aide d'une solution acide étalonnée à des valeurs fixes, de points de virage de 8,3 à 4,5. Les points de virage, qui sont déterminés visuellement ou potentiométriquement, sont les points d'équivalence sélectionnés pour les déterminations des trois composants principaux: hydrogénocarbonate, carbonate et hydroxyde. Le point de virage pH 8,3 s'approche par approximation des concentrations équivalentes de carbonate et de dioxyde de carbone et représente le titrage d'environ tout l'hydroxyde et de la moitié du carbonate présent. Le point de virage pH 4,5 s'approche par approximation du point d'équivalence pour les ions hydrogène et l'hydrogénocarbonate et permet la détermination de l'alcalinité totale de l'échantillon.

NOTE 2 Les valeurs du point d'équivalence dépendent de la force ionique et également de la concentration en carbone total inorganique et peuvent ne pas toujours être optimales aux points de virage choisis.

Bien que l'orange de méthyle et le rouge de méthyle aient été généralement utilisés dans le passé comme indicateurs pour la détermination de l'alcalinité totale, dans la pratique, l'utilisation de systèmes indicateurs différents entraîne des résultats légèrement différents dans les titrages d'alcalinité. Pour les déterminations d'alcalinité conformément à la présente partie de l'ISO 9963, on utilisera la solution correcte d'indicateur de vert de bromocrésol-rouge de méthyle définie en 5.6.

5 Réactifs

Au cours de l'analyse, utiliser uniquement des réactifs de qualité analytique reconnue.

Des solutions prêtes à l'emploi, disponibles dans le commerce, peuvent être utilisées.

5.1 Eau, conforme à la qualité 2 de l'ISO 3696, exempte de concentrations interférentes en acide ou base, et de conductivité inférieure à 0,1 mS/m.

5.2 Carbonate de sodium, solution étalon $c(\text{Na}_2\text{CO}_3) \approx 0,025 \text{ mol/l}$.

Sécher 3 g à 5 g de carbonate de sodium (Na_2CO_3) à $250 \text{ }^\circ\text{C} \pm 10 \text{ }^\circ\text{C}$ pendant 4 h. Laisser refroidir dans un dessiccateur. Dissoudre 2,65 g \pm 0,20 g (*m*, pesée à 0,001 g près) dans l'eau et diluer dans une fiole volumétrique à 1 000 ml.

Cette solution est stable pendant au moins un mois si elle est conservée au réfrigérateur entre $4 \text{ }^\circ\text{C}$ et $8 \text{ }^\circ\text{C}$.

5.3 Acide chlorhydrique, $c(\text{HCl}) \approx 0,10 \text{ mol/l}$.

Diluer 8,6 ml \pm 0,1 ml d'acide chlorhydrique (1,16 g/ml) à 1 000 ml. Étalonner cette solution comme suit, en utilisant soit une détection potentiométrique (5.3.1), soit une détection visuelle du point de virage (5.3.2).

5.3.1 Détection potentiométrique.

Introduire à l'aide d'une pipette, 25,0 ml \pm 0,1 ml (V_1) d'une solution de carbonate de sodium (5.2) dans un récipient de titrage et ajouter 75 ml \pm 5 ml d'eau (5.1). Placer le récipient sur un agitateur magnétique et insérer dans la solution un barreau magnétique recouvert de matière plastique et des électrodes connectés au préalable à un pH-mètre étalonné. Mettre en marche l'agitateur et agiter à une vitesse à laquelle un tourbillon est à peine perceptible. Titrer avec une solution d'acide chlorhydrique à 0,10 mol/l (5.3) jusqu'à ce que le pH-mètre indique pH $4,5 \pm 0,05$. Noter le volume, V_2 , en millilitres, d'acide consommé.

5.3.2 Détection visuelle.

Introduire à l'aide d'une pipette, 25,0 ml \pm 0,1 ml (V_1) d'une solution de carbonate de sodium à 0,025 mol/l (5.2) dans une fiole Erlenmeyer de 250 ml, ajouter 75 ml \pm 5 ml d'eau et 0,1 ml \pm 0,02 ml de solution indicatrice de vert de bromocrésol-rouge de méthyle (5.6). Titrer avec une solution d'acide chlorhydrique à 0,10 mol/l (5.3) jusqu'à disparition de la couleur bleu verdâtre. Noter le volume, V_2 , en millilitres, d'acide consommé.

5.3.3 Détermination à blanc.

En utilisant 100 ml ± 5 ml d'eau, effectuer une détermination à blanc selon le mode opératoire approprié (5.3.1 ou 5.3.2) et noter le volume, V_3 , en millilitres, d'acide consommé.

5.3.4 Calcul de la concentration de l'acide chlorhydrique.

$$c(\text{HCl},1) = \frac{mV_1}{53,00(V_2 - V_3)}$$

où

$c(\text{HCl},1)$ est la concentration réelle, exprimée en moles par litre, de la solution d'acide chlorhydrique, en principe à 0,10 mol/l (5.3);

m est la masse, en grammes, de carbonate de sodium pris pour la préparation de la solution étalon (5.2);

V_1 est le volume, en millilitres, de la solution étalon de carbonate de sodium (5.2) prise pour le titrage (normalement 25 ml);

V_2 est le volume, en millilitres, de la solution d'acide chlorhydrique (5.3) consommée lors du titrage de la solution étalon de carbonate de sodium (5.2);

V_3 est le volume, en millilitre, de la solution d'acide chlorhydrique (5.3) consommée lors du titrage à blanc.

Étalonner cette solution au moins une fois par semaine.

5.4 Acide chlorhydrique, $\alpha(\text{HCl}) \approx 0,02$ mol/l.

Introduire à l'aide d'une pipette, 100 ml ± 1 ml d'une solution d'acide chlorhydrique (5.3) dans une fiole volumétrique de 500 ml. Diluer au volume avec de l'eau et bien mélanger. Préparer cette solution juste avant utilisation.

Calcul de la concentration de substance comme suit:

$$\alpha(\text{HCl},2) = 0,2c(\text{HCl},1)$$

où

$\alpha(\text{HCl},1)$ est la concentration réelle, exprimée en moles par litre, de la solution

d'acide chlorhydrique, en principe à 0,10 mol/l (5.3);

$\alpha(\text{HCl},2)$ est la concentration réelle, exprimée en moles par litre, de la solution d'acide chlorhydrique, en principe à 0,02 mol/l (5.4).

5.5 Solution d'indicateur à la phénolphaléine.

Dissoudre 1,0 g ± 0,1 g de phénolphaléine dans 100 ml ± 2 ml d'éthanol [> 90 % (V/V) éthanol] et diluer avec de l'eau à 200 ml ± 4 ml. Bien mélanger.

5.6 Solution d'indicateur de vert de bromocrésol-rouge de méthyle.

Dissoudre 0,200 g ± 0,005 g de vert de bromocrésol et 0,015 g ± 0,002 g de rouge de méthyle dans 100 ml ± 4 ml [> 90 % (V/V) éthanol]. Conserver dans un flacon en verre brun.

5.7 Solution de thiosulfate de sodium, $\alpha(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) \approx 0,1$ mol/l.

Dissoudre 2,5 g ± 0,2 g de thiosulfate de sodium pentahydraté ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) dans 100 ml ± 5 ml d'eau. Conserver dans un flacon en verre brun au réfrigérateur pendant au maximum 6 mois.

6 Appareillage

Matériel courant de laboratoire, et

6.1 Agitateur magnétique, et barreau magnétique recouvert de matière plastique.

6.2 pH-mètre, avec système d'électrode adapté au mesurage du pH à ± 0,05 unité pH dans la gamme pH 4 à 10 et vase de titrage adapté, de conception telle que le contact avec l'air soit minimal.

Installer et étalonner l'équipement (de préférence en utilisant des solutions tampons de pH 4, 7 et 9) et utiliser conformément à CEI 746-2.

6.3 Burette de précision, de capacité 10 ml, graduée tous les 0,02 ml et conforme aux spécifications de l'ISO 385-1.

7 Échantillonnage et traitement des échantillons

Prélever les échantillons dans des bouteilles en polyéthylène ou en verre borosilicaté propres, d'un volume d'au moins 100 ml. Remplir la bouteille complètement avec l'échantillon et introduire le bou-

chon de sorte qu'il n'y ait plus d'air dans la bouteille. L'idéal est d'analyser immédiatement après le prélèvement. Si cela n'est pas possible, les échantillons doivent être conservés refroidis de façon à éviter une nitrification ou une évolution. De nombreux types d'échantillons sont légèrement affectés durant la conservation. Les éventuels effets de la conservation doivent être examinés sur le type d'échantillons analysés. (Voir l'ISO 5667-1 et l'ISO 5667-2.)

8 Mode opératoire

Il convient que les échantillons fortement colorés ou troubles soient analysés selon la méthode potentiométrique.

8.1 Méthode potentiométrique

Étalonner le pH-mètre conformément à 6.2.

NOTE 3 Les agents oxydants n'interfèrent pas sur le titrage potentiométrique; toutefois, des difficultés de détection du point de virage peuvent être rencontrées en présence de substances organiques. Les savons, les matières huileuses, etc. peuvent recouvrir l'électrode de verre et provoquer une réaction lente. Il convient de prévoir un temps supplémentaire entre les ajouts de solution de titrage, afin de permettre à l'électrode de parvenir à l'équilibre et il est recommandé de nettoyer fréquemment les électrodes.

8.1.1 Détermination de l'alcalinité composite titrable à pH 8,3 (alcalinité phénolphtaléine)

NOTE 4 L'absorption de dioxyde de carbone présent dans l'atmosphère durant le titrage de l'alcalinité composite peut sous-évaluer les résultats.

Introduire à l'aide d'une pipette, 100 ml \pm 1 ml d'échantillon (volume V_4) dans le vase de titrage. Placer le vase sur un agitateur magnétique et insérer dans la solution un barreau magnétique recouvert de matière plastique et les électrodes pH. Mettre en marche l'agitateur et agiter à une vitesse à laquelle un tourbillon est à peine perceptible. Mesurer la valeur du pH de l'échantillon. Si cette valeur est de 8,3 au moins, considérer comme nulle l'alcalinité composite titrable à pH 8,3. Si l'alcalinité se situe dans la gamme 4 mmol/l à 20 mmol/l, utiliser une solution d'acide chlorhydrique à 0,1 mol/l (5.3). Si l'alcalinité se situe dans la gamme 0,4 mmol/l à 4 mmol/l, utiliser une solution d'acide chlorhydrique à 0,02 mol/l (5.4). Titrer l'échantillon avec l'acide approprié. Noter le volume, V_5 , en millilitres, d'acide consommé.

Conserver cette solution pour utilisation lors de la détermination de l'alcalinité totale.

8.1.2 Détermination de l'alcalinité totale

Continuer à titrer la solution sur laquelle a été déterminée l'alcalinité composite titrable à pH 8,3 (voir 8.1.1) avec la solution appropriée d'acide chlorhydrique jusqu'à pH $4,5 \pm 0,05$ (aux alentours de pH 4,5, ajouter la solution de titrage goutte à goutte et attendre au moins 30 s pour atteindre l'équilibre). Noter le volume total, V_6 , en millilitres, de l'acide nécessaire.

8.2 Méthode visuelle

NOTE 5 Éliminer tout chlore libre présent en ajoutant 0,1 ml d'une solution de thiosulfate de sodium (5.7) pour 200 ml d'échantillon. Cette méthode élimine jusqu'à 1,8 mg/l de chlore.

8.2.1 Détermination de l'alcalinité composite titrable à pH 8,3 (alcalinité phénolphtaléine)

NOTE 6 L'absorption de dioxyde de carbone présent dans l'atmosphère durant le titrage de l'alcalinité composite peut sous-évaluer les résultats.

Introduire à l'aide d'une pipette, 100 ml \pm 1 ml d'échantillon (volume V_4) dans une fiole Erlenmeyer de 250 ml et ajouter 0,1 ml \pm 0,02 ml de solution d'indicateur de phénolphtaléine (5.5). Si aucune coloration rose n'est obtenue, considérer l'alcalinité composite titrable à pH 8,3 comme nulle. Si une couleur rose est obtenue, titrer avec de l'acide jusqu'à la disparition de la couleur rose. Si l'alcalinité se situe dans la gamme 4 mmol/l à 20 mmol/l, utiliser une solution d'acide chlorhydrique à 0,1 mol/l (5.3). Si l'alcalinité se situe dans la gamme 0,4 mmol/l à 4 mmol/l, utiliser une solution d'acide chlorhydrique à 0,02 mol/l (5.4). Noter le volume, V_5 , en millilitres, d'acide consommé.

Conserver la solution pour utilisation lors de la détermination de l'alcalinité totale.

8.2.2 Détermination de l'alcalinité totale

Ajouter 0,1 ml \pm 0,02 ml de solution d'indicateur de vert de bromocrésol-rouge de méthyle (5.6) à la solution sur laquelle a été déterminée l'alcalinité titrable à pH 8,3 (voir 8.2.1). Continuer à titrer avec la solution d'acide chlorhydrique appropriée jusqu'au changement de couleur de vert-bleu à gris. Noter le volume total, V_6 , en millilitres, d'acide consommé.

9 Expression des résultats

9.1 Calcul

9.1.1 Alcalinité composite titrable à pH 8,3 (alcalinité phénolphtaléine)

$$A_p = \frac{c(\text{HCl}) \times V_5 \times 1\,000}{V_4}$$

où

A_p est la capacité à réagir avec les ions hydrogène, exprimée en millimoles par litre, d'alcalinité composite titrable à pH 8,3;

$c(\text{HCl})$ est la concentration réelle, exprimée en moles par litre, de la solution d'acide chlorhydrique (5.3 ou 5.4) utilisée;

V_4 est le volume, en millilitres, de la prise d'essai (normalement 100 ml);

V_5 est le volume, en millilitres, de la solution d'acide chlorhydrique (5.3 ou 5.4) consommée pour atteindre un pH de 8,3.

9.1.2 Alcalinité totale

$$A_T = \frac{c(\text{HCl}) \times V_6 \times 1\,000}{V_4}$$

où

A_T est la capacité à réagir avec les ions hydrogène, exprimée en millimoles par litre, d'alcalinité composite titrable à pH 4,5;

$c(\text{HCl})$ est la concentration réelle, exprimée en moles par litre, de la solution d'acide chlorhydrique (5.3 ou 5.4) utilisée;

V_4 est le volume, en millilitres, de la prise d'essai (normalement 100 ml);

V_6 est le volume, en millilitres, de la solution d'acide chlorhydrique (5.3 ou 5.4) consommée pour atteindre un pH de 4,5.

10 Rapport d'essai

Le rapport d'essai doit contenir les informations suivantes:

- référence à la présente partie de l'ISO 9963;
- identification précise de l'échantillon;
- les résultats, exprimés en millimoles (H^+) par litre;
- tout écart par rapport au mode opératoire spécifié ou toute circonstance ayant pu affecter les résultats.

Annexe A (informative)

Informations sur les facteurs de conversion des valeurs d'alcalinité en d'autres unités

Les valeurs d'alcalinité peuvent être exprimées en d'autres unités. Les facteurs de conversion des millimoles par litre en d'autres unités sont indiqués dans le tableau A.1.

Tableau A.1

Autre unité pour l'expression des résultats	Facteur de conversion
mmol/l CaCO_3	0,50
mg/l CaCO_3	50
mg/l HCO_3^-	61
Parties/100 000	5,0
Degré anglais (1 degré Clark)	3,50
Degré allemand	2,80
Degré français	5,0
Degré US	2,90

« Extrait du programme d'accréditation 100.1 du COFRAC relatif à l'analyse physico-chimique des eaux » Programme 100-1 rev 01 de juin 2000.

2.3. METROLOGIE

2.3.1. Températures

Le laboratoire doit suivre tout particulièrement les prescriptions de métrologie définies dans les méthodes normalisées.

2.3.2. MASSES

De façon générale, la mise en oeuvre de méthodes indiquées dans ce document ne nécessite pas de "micro-balances".

Les exigences minimales sont les suivantes:

- * Emploi d'une balance, dont l'échelon de vérification est de 1 mg (cf. EN 45 501) installée dans une zone « tranquille », ceci n'impose pas une salle de balances spéciale et tient compte des nouvelles technologies employées.
- * Le contrôle de la balance doit se faire à l'aide de masses de travail raccordées à la chaîne d'étalonnage et choisies en fonction du domaine de travail.
- * Une vérification par an.

2.3.3. VOLUMES

* **Verrerie jaugée**

Celle qui est utilisée de façon classique de classe A est suffisante pour le niveau de précision demandé en analyses de l'environnement.

Si, l'utilisateur se donne un critère moins contraignant, il doit le définir et le justifier.

Le laboratoire doit être conscient que lors de dérives des performances, la verrerie peut être directement en cause. C'est pourquoi, il doit veiller au bon usage et au bon état ultérieur de la verrerie utilisée. Ces dispositions doivent être formalisées au sein d'une procédure adaptée.

* **Micropipettes**

L'utilisation de micropipettes devenant de plus en plus fréquent, le laboratoire doit être vigilant sur:

- * la façon d'utiliser ce type de matériel et en particulier la façon de l'entretenir.
- * le contrôle du volume délivré.

Celui-ci est à faire au moins tous les trimestres, par pesée (10 répétitions) dans le cas de pipettes à volume variable, il convient de vérifier en deux points couvrant la gamme délivrée.

*** Diluteurs automatiques**

L'emploi de diluteurs automatiques implique une procédure basée sur l'analyse du produit dilué délivré, il faut faire attention à choisir une méthode aussi fiable que possible qui puisse permettre de caractériser la dilution et non la méthode d'analyse.

*** Burettes manuelles et automatiques**

Devant la variété des équipements possibles, aucune recommandation n'est faite. A chacun de s'inspirer des indications précédentes.

**Norme XPT
90-210 (extrait)**

5.1.3.3 Méthode par vérification d'une limite de quantification choisie

L'objectif est de vérifier qu'une limite de quantification choisie LQ est acceptable.

Préparer un volume suffisant d'une solution d'eau déionisée. Doper cette solution avec une quantité d'analyte correspondant à la limite de quantification choisie.

Fractionner ce volume en 10 prises d'essai identiques. Réaliser une analyse complète sur chacune des prises d'essai dans des conditions de répétabilité.

Calculer les statistiques suivantes sur les grandeurs obtenues à partir des valeurs d'information mesurées :

\bar{u}_{LQ} grandeur moyenne calculée ;

s_{LQ} écart-type calculé.

Les deux conditions doivent être respectées :

a) s'assurer que la grandeur moyenne mesurée \bar{u}_{LQ} n'est pas différente de la limite de quantification choisie LQ :

Si $\left| \frac{LQ - \bar{u}_{LQ}}{\frac{s_{LQ}}{\sqrt{n}}} \right| < 10$ alors la limite de quantification LQ est jugée exacte.

Choisir $n = 10$.

b) S'assurer que la valeur 0 n'est pas acceptable comme limite de quantification :

Si $5 s_{LQ} < LQ$ alors la valeur 0 n'est pas acceptable comme limite de quantification.

Cela revient à vérifier que le coefficient de variation par rapport à LQ est inférieur à 20 %.

AVERTISSEMENT Les points aberrants doivent être préalablement éliminés. Pour cela, utiliser un examen graphique ou un test statistique (test de Shapiro-Wilk selon NF X 06-050) sur les valeurs d'information ou les grandeurs.

Présenter les résultats et les conclusions selon le modèle du Tableau 5.

Tableau 5 — Présentation de la vérification d'une limite de quantification

	Valeur obtenue	Valeur critique	Conclusion
Critère de justesse	$\left \frac{LQ - \bar{u}_{LQ}}{\frac{s_{LQ}}{\sqrt{n}}} \right $	10	LQ juste (O/N)
Critère de fidélité	$CV = s_{LQ} / LQ$ en %	20	$LQ > 0$ (O/N)
Limite de quantification choisie	LQ		LQ acceptable (O/N)

La limite de détection est obtenue en divisant la limite de quantification par 3.

NOTE 1 Lorsque la procédure analytique fournit un enregistrement graphique, comme par exemple la chromatographie, alors la limite de détection et la limite de quantification peuvent être estimées à partir du bruit de fond de l'enregistrement [3].

NOTE 2 Il sera logique que la limite de quantification corresponde au premier niveau de la gamme d'étalonnage différent de zéro.

DOCUMENT 4

Données analytiques expérimentales relatives à la détermination de l'alcalinité.

Mesure du pH en fonction du volume d'acide chlorhydrique de titre 0,1 M versé sur un prélèvement de 40ml d'une eau de chaudière :

volume d'acide chlorhydrique versé en ml	pH mesuré
0	8,744
0,05	8,545
0,1	8,178
0,15	7,886
0,2	7,669
0,25	7,512
0,32	7,349
0,41	7,197
0,543	7,025
0,692	6,854
0,83	6,721
1,004	6,587
1,24	6,407
1,422	6,257
1,576	6,118
1,715	5,989
1,857	5,814
1,946	5,67
2,014	5,512
2,064	5,35
2,114	5,139
2,164	4,81
2,214	4,325
2,264	3,934

Valeurs d'alcalinités obtenues pour 10 mesures d'une solution de concentration 100 mg/l CaCO₃ dans des conditions de répétabilité :

Mesure de l'alcalinité en mg/l CaCO ₃ :	
100	
95	
101	
103	
106	
105	
101	<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div> <p>écart-type S_{LQ}:</p> <p>Moyenne des 10 valeurs:</p> </div> <div> <p>3,26 mg/l CaCO₃</p> <p>101,2 mg/l CaCO₃</p> </div> </div>
100	
98	
103	

Remarque : un test de shapiro –wilk n'a pas détecté de valeurs aberrantes.

Compilation de valeurs des contrôles obtenues dans des conditions de reproductibilité

Date	Valeur de TAC en mg/l CaCO ₃
03-nov	259
04-nov	255
05-nov	253
06-nov	253
07-nov	257
08-nov	255
09-nov	257
10-nov	255
11-nov	251
12-nov	251
13-nov	250
14-nov	252
15-nov	251
16-nov	253
17-nov	252
18-nov	251
19-nov	252
20-nov	253
21-nov	251
22-nov	252

écart-type des 20 mesures:

2,43 mg/l Ca CO₃