

Master Sciences et Techniques
Génie des Matériaux et des Procédés

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

Titre

**Validation interne de la méthode d'analyse de pentoxyde de phosphore dans
l'acide phosphorique qualité (28% et 54%) par colorimétrie**

Présenté par:

KHARROUBINE Meryeme

Encadré par :

- M. H.BALI (FST-FES)
- M. T.BIGDAD (OCP)

Soutenu Le 21 Juin 2013 devant le jury composé de :

- **Mr. H. BALI** (FST-FES)
- **Mr. E.H. EL GHADRAOUI** (FST-FES)
- **Mr. A. ZEROUALE** (FST-FES)

**Stage effectué à : laboratoire d'analyse et contrôle de qualité de l'atelier
phosphorique Bunge Maroc Phosphore OCP-Jorf Lasfar**

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

Génie des Matériaux et des Procédés



Nom et prénom : KHARROUBINE Meryeme

Année Universitaire : 2012/2013

Titre : - Validation interne de la méthode d'analyse de pentoxyde de phosphore dans l'acide phosphorique qualité (28% et 54%) par colorimétrie

Résumé

La validation des méthodes d'analyse figure parmi les mesures universellement reconnus comme faisant nécessairement partie d'un système exhaustif d'assurance qualité dans le domaine de la chimie analytique. Il est généralement attendu que la validation d'une méthode d'analyse comprenne l'examen des caractéristiques de la méthode. Dans ce cadre, mon travail a consisté en la validation interne de la méthode d'analyse de pentoxyde de phosphore dans l'acide phosphorique qualité (28% et 54%) par colorimétrie. Pour démontrer que cette méthode est apte à l'emploi prévu (besoin client), on a utilisé un ensemble de testes afin d'étudier les différents critères de validation suivant une norme française AFNOR XP T 90-210 (décembre 1999).

Nous avons donc obtenus :

- ☞ Une linéarité acceptable, une limite de détection de l'ordre de 0.021 mg/l, et une limite de quantification de 0,069 mg/l ;
- ☞ Spécificité acceptable ;
- ☞ Une répétabilité acceptable et stable dans tout le domaine d'application de la méthode ;
- ☞ Une justesse prouvée ;
- ☞ Une reproductibilité acceptable ;

Avec ces résultats, on peut confirmer que la méthode de colorimétrie est validée dans le laboratoire de l'atelier phosphorique de BMP dans lequel j'ai effectué mon stage.

Mots clés : P_2O_5 , la norme XP T 90-210, loi Fisher, loi de student, loi de cochrane, maîtrise statistique des procédés, plan d'expérience A, B, C et D, l'acide phosphorique, la gravimétrie, spectrophotométrie.



Dédicaces



À mes chers Parents

Ce que je vous présente n'est autre que le fruit de votre affection, vos sacrifices, votre attention et votre éducation. Je prie Dieu, le tous puissant, de vous protéger et de vous procurer santé, bonheur et longue vie

Veillez trouver dans cet humble travail l'expression de mon grand amour et ma plus grande reconnaissance.

À mes chères sœurs

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

À mon mari

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

À tous mes cousines, la famille Idido

À toute ma famille

Et à tous ceux que j'aime...

Je dédie ce modeste travail



Remerciement



Merci à DIEU

Au terme de ce travail je tiens tout d'abord à témoigner de mes plus humbles sentiments de respect et de gratitude à mon encadrant à la FST de Fès, M. le professeur *H. BALI*, pour tout le temps qu'il m'a consacré, pour ses précieuses directives et pour la qualité de son suivi durant toute la période de l'élaboration de ce projet.

J'adresse aussi mes vifs remerciements aux membres des jurys *M..E .H.. EL GHADRAOUI* et *M. A.ZEROUALE* pour avoir bien voulu examiner et juger ce travail.

Ainsi, je tiens à remercier le corps professoral et administratif de la FST, pour tout leur soutien durant la période de mon étude. Veuillez trouver ici l'expression de mon vive reconnaissance et de mon profond respect.

J'exprime mes sincères reconnaissances à *M.T.BIGDAD* mon parrain de stage, Chef du Service Production de l'atelier phosphorique, d'avoir permis ce stage en m'accueillant dans le Laboratoire de Contrôle Qualité de l'atelier phosphorique BMP.SA, et de m'avoir accompagné tout au long de cette expérience professionnelle.

J'adresse mes remerciements aux agents du secrétariat technique, pour leur aide continue.

Je souhaite également faire part de ma gratitude à l'ensemble de l'équipe du Laboratoire pour leurs précieux conseils et pour leur totale disponibilité.

AVANT PROPOS

Le présent rapport résume le travail effectué durant notre stage projet de fin d'étude sous le thème « Validation de la méthode d'analyse du l'anhydride phosphorique P_2O_5 dans l'acide phosphorique, par colorimétrie et par gravimétrie comme méthode de référence », ce stage est effectué au sein du Laboratoire d'analyse et contrôle qualité de l'atelier phosphorique Bunge Maroc Phosphore BMP.SA, partenaire externe du Group OCP.SA au complexe chimique Jorf Lasfar.

Le rapport comporte trois grandes parties, la première concerne la présentation de l'organisme d'accueil, une description brève du Groupe OCP, la société BMP, ainsi qu'un aperçu sur les activités et les analyses physico-chimiques réalisés au laboratoire de contrôle qualité.

La deuxième partie décrit le contexte général de notre projet de fin d'étude à savoir la validation, aussi elle présente le protocole d'évaluation de la méthode d'analyse sur lequel on va s'appuyer pour mener cette étude de validation intra-laboratoire.

La dernière partie présente des informations sur l'acide phosphorique, la produit concerné par notre étude de validation, ainsi que l'étude expérimentale de notre validation interne.

Liste des abréviations :

OCP.SA : Office Chérifien des Phosphates. Société Anonyme

BMP : Bunge Maroc Phosphore

SOTREG : Société de Transports Régionaux

SMESI : Société Marocaine d'Etudes Spéciales et Industrielles

CERPHOS : Centre d'Etudes et de Recherches des Phosphates Minéraux

BF : Bunge Fertilizantes

TSP : Triple Superphosphate

MAP : Mono Ammonium Phosphate

HP : Haute Pression

MP : Moyenne Pression

BP : Basse pression

ISO/CEI 17025 : Organisation Internationale de Normalisation/ Commission Electrotechnique Internationale

NF ISO : Norme Française Organisation Internationale de Normalisation

LD : Limite de détection

LQ : Limite de quantification

ACP : Acide Phosphorique

Liste des figures :

FIGURE 1: CARTE DES SITES D'IMPLANTATION DE OCP AU MAROC.....	12
FIGURE 2: ORGANIGRAMME OPERATIONNEL OCP.SA	13
FIGURE 3 : PRINCIPE DU SPECTROPHOTOMETRE UV-VISIBLE	32
FIGURE 4 : DROITE D'ETALONNAGE	37
FIGURE 5: ETUDE DE LA SPECIFICITE POUR L'ACIDE 28% EN P_2O_5	39
FIGURE 6: ETUDE DE LA SPECIFICITE POUR L'ACIDE 54% EN P_2O_5	40

Liste des tableaux :

TABLEAU 1 : TEST D'ADEQUATION AU MODELE LINEAIRE.....	21
TABLEAU 2 : PRESENTATION DES RESULTATS STATISTIQUES DU PLAN A.....	22
TABLEAU 3 : ORGANISATION DES ESSAIS POUR LE PLAN B	23
TABLEAU 4 : RESULTATS STATISTIQUES DU PLAN B	24
TABLEAU 5 : ORGANISATION DES ESSAIS POUR LE PLAN C	25
TABLEAU 6 : PRESENTATION DES RESULTATS DE REPETABILITE.....	27
TABLEAU 7 : TEST DE STABILITE DE LA REPETABILITE (TEST DE COCHRAN).....	28
TABLEAU 8 : TEST DE COMPARAISON DES VARIANCES DE REPETABILITE	28
TABLEAU 9 : TEST SUR LA JUSTESSE	28
TABLEAU 10 : ORGANISATION DES ESSAIS POUR LE PLAN D	29
TABLEAU 11 : PROPRIETES PHYSIQUES DE L'ACIDE PHOSPHORIQUE	31
TABLEAU 12 : DONNEES EXPERIMENTALES	37
TABLEAU 13 : TEST DE LINEARITE	37
TABLEAU 14 : RESULTATS INTERMEDIAIRES	38
TABLEAU 15 : RESULTATS DU PLAN A.....	38
TABLEAU 16 : DONNEES EXPERIMENTALES DE L'ACIDE 28% EN P_2O_5 (METHODE ALTERNATIVE)	41
TABLEAU 17 : DONNEES EXPERIMENTALES DE L'ACIDE 28% EN P_2O_5 (METHODE DE REFERENCE)	42
TABLEAU 18 : DONNEES EXPERIMENTALES DE L'ACIDE 54% EN P_2O_5 (METHODE ALTERNATIVE)	42
TABLEAU 19 : DONNEES EXPERIMENTALES DE L'ACIDE 54% EN P_2O_5 (METHODE DE REFERENCE)	43
TABLEAU 20 : TEST DE COMPARAISON DES VARIANCES DE REPETABILITE.....	43
TABLEAU 21 : RESULTATS DU TEST DE JUSTESSE	44
TABLEAU 22 : ORGANISATION DES ESSAIS D'ACIDE 28% EN P_2O_5	44
TABLEAU 23: ORGANISATION DES ESSAIS DE L'ACIDE 54% EN P_2O_5	45
TABLEAU 24 : REPRESENTATION DE RESULTATS DE CALCUL	45

SOMMAIRE*Remerciement* Erreur ! Signet non défini.

AVANT PROPOS..... 5

Liste des abréviations : 5

Liste des figures : 7

Liste des tableaux : 7

SOMMAIRE..... 8

INTRODUCTION 10

Partie I : Présentation de l'entreprise d'accueil..... 11**I. Historique :**..... 11**II. Missions du Groupe OCP.SA:** 111. **Activité mines :**..... 112. **Activité chimie :** 12**III. Filiales du Groupe OCP.SA :** 12**IV. Organigramme du Groupe OCP.SA :** 13**V. Présentation de Bunge Maroc Phosphore :**..... 131. **Généralité :** 132. **Description d'atelier de production :** 133. **Description de laboratoire d'analyse et contrôle qualité :**..... 15**Partie II : Bibliographie..... 17****I. Introduction :**..... 17**II. Remarques préliminaires:** 17**III. Les critères de validation :**..... 18**IV. Présentation du protocole d'évaluation XP T 90-210 (Décembre 1999) :**..... 191. **Introduction :**..... 192. **Organisation des protocoles de mesures :**..... 193. **Caractérisation de la méthode alternative :** 194. **Comparaison de la méthode alternative à la méthode de référence :** 25**Partie III : Généralités sur H_3PO_4 et application de la norme 30****I. Généralités sur l'acide phosphorique :**..... 301. **Définition :** 302. **Domaine d'application de l'acide phosphorique :**..... 313. **Propriétés physico-chimiques :** 31

4. Méthodes d'analyse de P ₂ O ₅ dans l'acide phosphorique :	31
II. Etudes expérimentales: Application de la norme :.....	36
1. Plan A : Domaine de linéarité, et limites de détection et de quantification :.....	36
2. Plan B : Spécificité :.....	39
3. Plan C : Répétabilité et justesse d'analyse de P ₂ O ₅ par colorimétrie :	41
4. Plan D : Reproductibilité interne :	44
CONCLUSION	46
Glossaire	47
Annexes.....	48
Bibliographie	54
Webographie	55

INTRODUCTION

Tout laboratoire, en particulier lorsqu'il doit pratiquer de grandes séries d'analyses, va choisir en fonction des objectifs qui lui sont assignés et des moyens qu'il dispose, sa propre méthode d'analyse qui n'est pas forcément une méthode d'analyse de référence.

Pour démontrer que la méthode d'analyse choisie par le laboratoire est adaptée à son emploi analytique, ainsi de s'assurer que les caractéristiques de sa performance sont bien comprises, elle doit subir une validation interne dans les conditions du laboratoire, même s'elle est déjà été soumise à une validation dans un laboratoire extérieur.

Pratiquement, pour réaliser cette étude de validation, le laboratoire peut s'appuyer sur des référentiels fournissant des directives plus spécifiques comme la norme ISO/CEI 17025, et la norme ISO 1589, ces normes affirment la nécessité de valider une méthode d'analyse, comme il peut utiliser des guides, des recommandations et des normes sectorielles sous formes de protocoles, fournissant des outils statistiques et précisant les bases des procédures qui devraient être utilisées pour assurer une validation adéquate de la méthode d'analyse.

C'est dans cette perspective que s'inscrit notre projet de fin d'étude, en effet, il s'agit de faire une validation interne de la méthode d'analyse d'anhydride phosphorique (P_2O_5) par colorimétrie dans l'acide phosphorique qualité (28% et 54% en P_2O_5), l'étude de validation est réalisé en se basant sur le document NF XP T 90-210 (Décembre 1999), ce protocole d'évaluation va nous aider à établir les caractéristiques de performance de la méthode alternative d'analyse quantitative (la colorimétrie), ainsi de la comparer avec une méthode de référence, qui est dans notre cas la gravimétrie.

Afin de réduire le nombre d'essai, ainsi que de faciliter la rédaction du rapport de validation, notre travail sera organisé selon quatre plans d'expérience de type A, B, C et D, permettant d'évaluer les différents critères choisis pour mener l'étude de validation, ils sont en générale :

- La linéarité,
- la spécificité,
- les limites de détection et de quantification,
- la justesse,
- la répétabilité,
- la reproductibilité,...

Partie I : Présentation de l'entreprise d'accueil

Dans ce chapitre nous avons commencé par une présentation sommaire du Groupe OCP, la société de Bunge Maroc Phosphore, ensuite nous avons donné un descriptif des ateliers de BMP, et enfin nous avons décrit le laboratoire d'analyse et contrôle qualité de l'atelier phosphorique le lieu de réalisation du projet de fin d'étude.

I. Historique :

Les phosphates marocains sont exploités dans le cadre d'un monopole d'Etat confié à un établissement public créé en août 1920, l'Office Chérifien des Phosphates, devenu Groupe OCP en 1975. Mais c'est le 1^{er} mars 1921 que l'activité d'extraction et de traitement démarre à Boujniba, dans les régions de Khouribga.

En 1965, avec la mise en service de Maroc Chimie à Safi, le Groupe devient également exportateur de produits dérivés. En 1998, il franchit une nouvelle étape en lançant la fabrication et l'exportation d'acide phosphorique purifié.

Le 28 février 2008, l'Office Chérifien des Phosphates, établissement public, est transformé en une société anonyme à conseil d'administration, dénommée « OCP SA ».

Parallèlement, de nombreux partenariats sont développés avec des opérateurs industriels du secteur, au Maroc et à l'étranger.

II. Missions du Groupe OCP.SA:

Le Groupe OCP opère dans le domaine de l'industrie du phosphate et ses produits dérivés, ses missions se résument dans l'activité mines et l'activité chimie :

1. Activité mines :

L'activité Mines a pour principale mission l'extraction, le traitement, l'enrichissement et la livraison du phosphate aussi bien aux Industries Chimiques (Safi et Jorf Lasfar) qu'à l'exportation via les ports de Casablanca, Jorf Lasfar, Safi et Laâyoune.

Les bassins phosphatés marocains sont répartis comme suit :

- Bassin des Oulad Abdoun dans la région de Khouribga ;
- Bassin de Gantour dans la région de Youssoufia ;
- Bassin de Oued Eddahab dans le Sahara marocain ;
- Bassin de Meskala dans la région d'Essaouira.

La carte de principaux sites d'implantation au Maroc se présente comme suit :

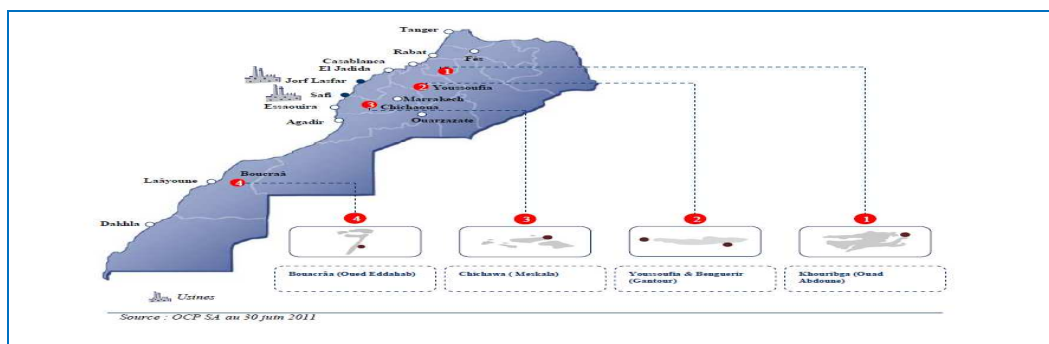


Figure 1: carte des sites d'implantation de OCP au Maroc

2. Activité chimie :

Pour répondre au marché international et développer une industrie locale des phosphates, le Groupe OCP s'est doté dès 1965 de complexes chimiques. Ces unités d'envergure internationale sont spécialisées dans la production de deux catégories de produits :

- **L'acide phosphorique** : il est essentiellement obtenu par la réaction du phosphate broyé avec l'acide sulfurique.
- **Les engrais dérivés** : ils sont obtenus à partir du principe actif de la roche de phosphate, le P_2O_5 .

Cette activité chimie est assurée par sa filiale **Maroc Phosphore** ainsi que par les Joint-ventures que le Groupe OCP a réalisés avec ses partenaires étrangers.

La capacité de production d'acide phosphorique et d'engrais du Groupe OCP est répartie entre deux sites: Safi et Jorf Lasfar.

III. Filiales du Groupe OCP.SA :

Concernant les filiales existantes, deux types de filiales sont à mettre en exergue:

- **Filiales d'exploitation et de valorisation du minerai** : (phosboucraâ et Maroc phosphore) :
 - pour Phosboucraâ : son activité consiste en l'extraction, traitement des phosphates de la zone du sud. En 2002, il est devenu une filiale à 100% du Groupe OCP ;
 - pour Maroc Phosphore : le Groupe OCP a créé cette filiale pour séparer l'activité mines de l'activité chimie ainsi que gérer cette activité sous un statut juridique en tant que société anonyme.
- **filiales de supports et de logistiques** : (SOTREG, SMESI, CERPHOS, IMSA).

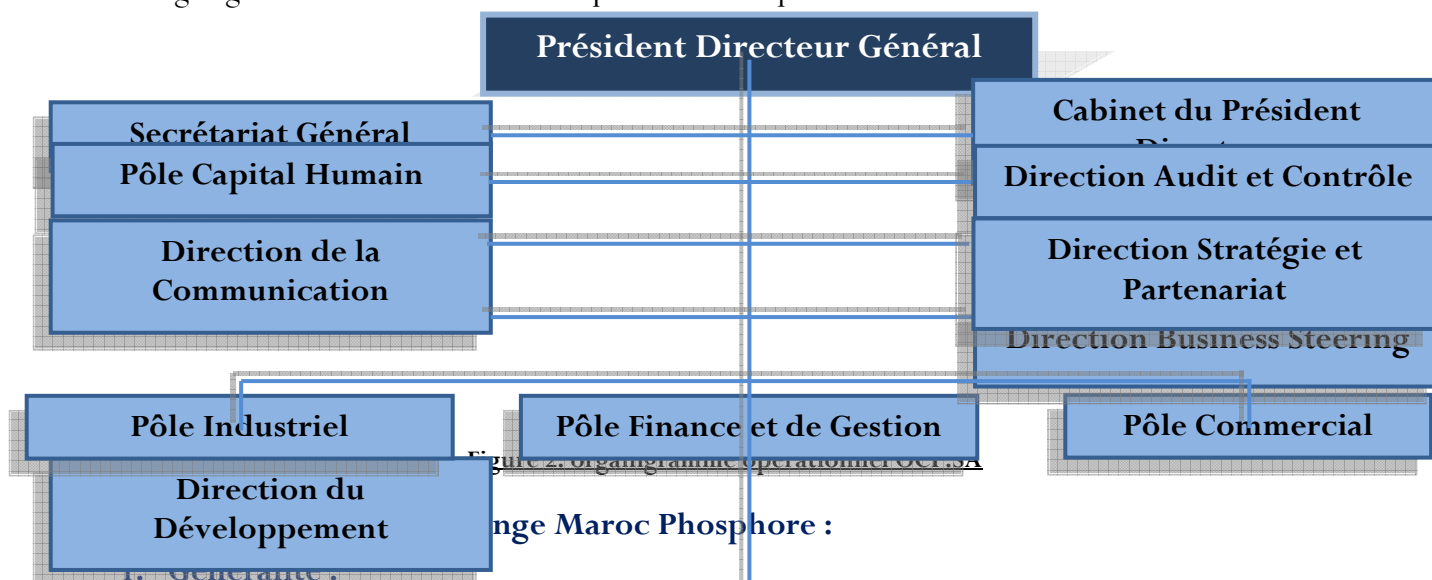
Le Groupe OCP, avait pour objectifs, derrière la création de ces filiales de :

- sécuriser les fonctions supports jugées critiques dans la chaîne de valeur du Groupe (exemple le transport du personnel pour SOTREG, la recherche et le développement dans le métier des phosphates pour CERPHOS) ;
- avoir des filiales d'une grande expertise et de valeur ajoutée aussi bien pour le Groupe OCP que pour le pays ;

- assurer des prestations de proximités dans les sites de production initialement créés par le Groupe OCP (Prestations sociales pour l'IMSA à Safi) ;
- s'assurer d'une autonomie de gestion de ses filiales et les rendre des centres de profits et non des postes de charges.

IV. Organigramme du Groupe OCP.SA :

L'organigramme fonctionnel du Groupe OCP SA se présente comme suit :



Pour consolider et de renforcer leur relation de coopération et sa position dans l'Amérique latine, le Groupe OCP a créé une joint venture le 15 avril 2008 avec le Groupe brésilien Bunge à travers sa filiale Bunge Fertilisantes (BF).

Bunge Maroc Phosphore est une société anonyme, implantée à Jorf Lasfar et a débuté ses activités en mars 2009 pour la production d'acide phosphorique à raison d'une capacité de 375 000 tonnes P_2O_5 par an.

En juillet 2008, la société lance son deuxième plan d'investissement pour la construction de deux unités de production d'engrais pour une capacité annuelle de : 270 000 tonnes de TSP (Triple Super Phosphate) et 340 000 tonnes de MAP (Mono-Ammonium Phosphate).

La production de cette unité industrielle intégrée est destinée à couvrir près de 70% des besoins d'importation de Bunge Fertilisantes en produits phosphatés pour le marché latino-américain.

Ce partenariat prévoit la valorisation et la préservation du site de Jorf Lasfar de la région, l'amélioration des activités qui lui sont liées, la protection de l'environnement du site, de sa sécurité, la maîtrise de la formation professionnelle du capital humain des membres du groupement, la création de services communs nécessaires à la vie du site (transport, stockage) et, en fin, l'amélioration des conditions sociales et humaines de travail des différents personnels du site.

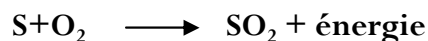
2. Description d'atelier de production :

Le complexe BMP a démarré avec une capacité de 1200 tonnes en P_2O_5 /jour et comprend plusieurs ateliers.

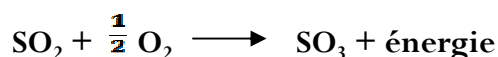
2.1. Atelier sulfurique:

Comme son nom l'indique, l'atelier sulfurique est spécialisé dans la production de l'acide sulfurique, comme étant considéré comme produit intermédiaire qui entre dans la fabrication de l'acide phosphorique ainsi que les engrais. La fabrication de l'acide sulfurique est réalisée selon trois étapes :

- **La combustion** : elle consiste à brûler le soufre dans un four pour former l'anhydride sulfureux (SO_2), selon la réaction suivante :



- **La conversion** : elle consiste à combiner l'anhydride sulfureux à l'oxygène dans un convertisseur pour produire de l'anhydride sulfurique (SO_3), selon la réaction suivante :



- **L'absorption** : elle consiste à combiner l'anhydride sulfurique à l'eau dans des tours d'absorption pour former une solution contenant 98 à 99% d'acide sulfurique (H_2SO_4), d'après la réaction suivante :



2.2. Atelier phosphorique :

La pulpe phosphate parvient au niveau de la réaction avec l'acide sulfurique (H_2SO_4) et la filtration pour produire un acide concentré de 29% en P_2O_5 . Les lignes de réaction dont dispose l'unité permettent une production à 54% en P_2O_5 , effectuée au niveau de la section concentration d'acide phosphorique.

Et pour la fabrication, elle se fait suivant 3 phases qui sont :

- **Le broyage** : le broyage du phosphate brut a pour but d'augmenter la surface d'attaque du minerai par l'acide sulfurique.
- **L'attaque filtration** : Le phosphate broyé est attaqué par l'acide sulfurique concentré à 98,5% et l'acide phosphorique moyen (18 à 22% de P_2O_5) en milieux aqueux. Le mélange donne une bouillie. La filtration de cette bouillie consiste à séparer l'acide phosphorique 29% P_2O_5 du phosphogypse via un filtre rotatif. Le produit est ensuite stocké dans des bacs de décantation.
- **La concentration** : La fonction de la concentration de l'acide phosphorique est de Permettre l'évaporation de l'eau pour obtenir un acide tirant 54% de P_2O_5 .

2.3. Atelier des engrais :

Ils sont fabriqués à partir des minerais phosphatés extraits de la mine. Les processus de fabrication aboutissent au superphosphate, simple ou triple, qui est utilisé directement comme engrais. Il peut également être associé à d'autres sources d'azote ou de potassium pour produire des engrais composés.

L'atelier engrais du BMP s'occupe de la fabrication des engrais de type TSP et MAP.

- **Engrais Triple Superphosphate - TSP**

La fabrication du TSP se base sur une attaque du phosphate par de l'acide phosphorique, la bouille obtenue passe vers un granulateur, puis par un sécheur. Après séchage, le produit subit un sélectionnement par des tamis vibrants.

Cet engrais résulte ainsi d'un double apport de l'élément phosphore (P), par l'acide phosphorique et par le minerai de phosphate.

- **Engrais Mono Ammonium Phosphate - MAP**

Les phosphates MAP sont obtenus par neutralisation de H_3PO_4 par NH_3 : le plus courant MAP (11-52), l'élément N dosé à 11 % ; l'élément P_2O_5 dosé à 52%.

2.4. Unité de traitement des eaux :

Cette unité a pour but le traitement des eaux et la production de la vapeur (HP, MP, BP), l'énergie électrique, et l'air comprimé qui sont utilisés partout dans l'entité.

Il est constitué des unités suivantes :

- **La centrale thermo électrique ;**
- **Station de traitement des eaux ;**
- **Pompage eau de mer ;**

3. Description de laboratoire d'analyse et contrôle qualité :

Pour répondre aux exigences des clients concernant la qualité de d'acide phosphorique, l'atelier phosphorique dispose d'un laboratoire des analyses physico-chimiques pour contrôler la production au niveau des différents stades: le broyage, l'attaque, la filtration, la concentration et le stockage. Et ceci afin de contrôler quantitativement l'acide produit, concentré et stocké par la détermination et l'analyse des teneurs d'un ensemble des éléments valorisants : P_2O_5 , CaO , SO_3 , la densité, la granulométrie ...etc.

3.1 Les activités du laboratoire de contrôle qualité :

a) La réception des échantillons :

Pour assurer la bonne marche de la procédure de la réception d'échantillons il faut veiller sur les consignes suivantes :

- Vérifier la conformité des échantillons en s'appuyant sur : la date, l'origine.
- Enregistrer ces données dans un cahier de réception (la date de prise, date de réception, l'heure d'arrivée, signature de l'agent du laboratoire et le convoyeur).
- Porter des remarques.

b) Les analyses chimiques :

- Analyse de $\%\text{P}_2\text{O}_5$ par colorimétrie et par gravimétrie pour les échantillons suivants :
 - L'acide phosphorique produit (filtrat bouillie)
 - Acide phosphorique de la section concentration (échelons A, B et C)

- Acide phosphorique dans les bacs de stockage (28% et 54% en P_2O_5)
- Les eaux de mer
- Les phosphates
- Gypse
- Analyse du % SO_3 par volumétrie pour les échantillons d'acide phosphorique présentant chaque étape du procédé (attaque, filtration, concentration et stockage)
- Analyse du % CaO par volumétrie pour des échantillons d'acides phosphoriques et du gypse.

c) Les analyses physiques :

- La détermination de la densité de l'acide phosphorique à l'aide d'un densimètre
- La détermination du taux de solide pour les acides phosphoriques
- La détermination de la granulométrie des échantillons de phosphate.

d) L'analyse et la communication des résultats avec les services concernés :

3.2 Les méthodes d'analyse utilisées :

Le laboratoire d'analyse de l'atelier phosphorique cherche toujours des méthodes d'analyses fiables, rapides et rentables. Généralement les méthodes d'analyses utilisées au laboratoire sont :

a) La gravimétrie :

On solubilise par un procédé, une prise d'essai à analyser quantitativement, on précipite en suite l'élément à analyser sous forme d'un composé difficilement soluble, le précipité qui se dépose est séparé par filtration, soigneusement lavé, calciné ou séché et pesé exactement. La teneur en élément à doser de ce précipité est calculée à partir de la masse et sa formule chimique.

En laboratoire cette méthode est utilisée pour déterminer la teneur en P_2O_5 .

b) La volumétrie :

La volumétrie ou la titrimétrie permet de déterminer le titre d'une solution à partir d'un type de dosage (directe ou en retour). Les volumes doivent se mesurer à l'aide de pipettes jaugées et de burettes graduées. Les différentes analyses volumétriques sont basées sur des réactions rapides, complexe et de fin visible, ces réactions mettent en jeu un échange des protons H^+ pour les dosages acido-basique, un échange électronique en cas des dosages des couples redox ou par des agents complexant.

c) La colorimétrie :

La colorimétrie est une méthode d'analyse quantitative basée sur la détermination de l'intensité de la coloration d'une solution et comparaison à des intensités données, son principe est le suivant :

Un faisceau de lumière de longueur d'onde donnée traverse la solution à analyser, de la proportion d'intensité lumineuse absorbée par la solution, on déduit la concentration de la

substance absorbante, son principe est donc de mesurer la densité optique de la solution pour pouvoir y déterminer la concentration de celle-ci.

Partie II : Bibliographie

Cette partie décrit le contexte dans lequel s'inscrit notre projet de validation interne. Après une brève définition de la validation ainsi que ses critères les plus utilisés, nous présentant le protocole d'évaluation que nous avons suivi pour mener cette étude, aussi nous définissant les paramètres statistiques qui nous va aider à prendre la décision concernant la fiabilité et l'incertitude des résultats obtenus par la méthodes évaluée.

I. Introduction :

Depuis de très nombreuses années, l'approche des analystes a été de caractériser les performances des méthodes d'analyse en évaluant au travers des travaux expérimentaux des critères de validation, ces critères permettent de caractériser la méthode d'analyse et par la suite d'évaluer l'incertitude des résultats d'analyses.

Les travaux expérimentaux sont réalisés dans le cadre d'une étude de validation, qui se définit comme « **La confirmation par examen et l'apport de preuves objectives du fait que les prescriptions particulières en vue d'une utilisation prévue déterminée sont remplies** » ISO/CEI 17025.

II. Remarques préliminaires:

L'objectif de la validation est de prouver qu'une méthode d'analyse est suffisamment exacte et fiable pour avoir confiance dans les résultats fournis et ceci pour vérifier le respect des spécifications pré-établies.

Dans le cadre de la validation des méthodes physico-chimiques, l'identification et l'élimination des erreurs systématiques et la réduction de la dispersion des résultats des mesures sont au premier plan, la validation n'est pas une opération que l'on effectue une fois pour toutes, plus une méthode d'analyse est employée, plus le nombre des échantillons analysés augmente, plus la dispersion des résultats augmente avec le temps, plus la rigueur de la validation doit être poussée.

Tout laboratoire doit pouvoir apporter la preuve que la méthode d'analyse est maîtrisée en interne même s'elle est validée par un tiers.

III. Les critères de validation :

Généralement, la validation complète d'une méthode quantitative doit couvrir les critères suivants :

- La fidélité (répétabilité et reproductibilité)
- La justesse
- La limite de détection
- La limite de quantification
- La linéarité
- La spécificité

Dans le paragraphe suivant, sont définis les critères de validation indiqués ci-dessus selon la norme NF ISO 5725-1 :

- La fidélité : c'est l'étroitesse d'accord entre des résultats d'essai indépendants obtenus sous des conditions stipulées (conditions de répétabilité et de reproductibilité).
 - Conditions de répétabilité : les 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.
 - Conditions de reproductibilité : les conditions où les résultats d'essai indépendants sont obtenus par la même méthode sur des individus d'essai identiques dans différents laboratoires, avec différents opérateurs et utilisant des équipements différents.
- Justesse : c'est l'étroitesse de l'accord entre la valeur moyenne obtenue à partir d'une large série de résultats d'essai et une valeur de référence acceptée.
- Limite de détection : la plus petite quantité d'un analyte à examiner dans un échantillon, pouvant être détectée et considérée comme différente de la valeur du blanc, mais non nécessairement quantifiée
- Limite de quantification : la plus petite grandeur d'un analyte à examiner dans un échantillon, pouvant être déterminée quantitativement dans des conditions expérimentales décrites dans la méthode avec une variabilité définie.

- Linéarité : la capacité d'une méthode d'analyse, 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 l'échantillon pour laboratoire.
- Spécificité : la propriété d'une méthode d'analyse de convenir exclusivement à la détermination de la grandeur de l'analyte considéré, avec la garantie que le signal mesuré provient seulement de l'analyte.

IV. Présentation du protocole d'évaluation XP T 90-210 (Décembre 1999) :

1. Introduction :

Comme on a déjà mentionné au début de ce rapport, notre étude de validation de la méthode d'analyse de P_2O_5 dans l'acide phosphorique, par colorimétrie et par gravimétrie comme méthode référence, va s'appuyer sur le document suivant : **NF XP T 90-210 (Décembre 1999)**, c'est un protocole d'évaluation d'une méthode d'analyse alternative par rapport à une méthode de référence, qui fait suite à une demande de la commission AFNOR d'évaluation des méthodes commerciales d'analyse appliquées. Il fournit des outils statistiques pour assurer une validation adéquate de la méthode alternative.

La partie suivante va présenter en détail ce protocole d'évaluation XP T 90-210 :

2. Organisation des protocoles de mesures :

Les essais ont pour but la détermination des caractéristiques de la méthode alternative par rapport à la méthode de référence. En outre, ils servent à effectuer des tests statistiques qui permettent la comparaison des deux méthodes.

Afin de réduire le nombre d'essais, et de faciliter la rédaction du dossier, conduire l'évaluation selon les quatre plans d'expérience suivants :

- Un plan d'expérience **A** pour caractériser **la linéarité** ainsi que **les limites de détection et de quantification** de la méthode alternative ;
- Un plan d'expérience **B** pour le contrôle des effets de matrice (**spécificité**) de la méthode alternative ;
- Un plan d'expérience **C** pour estimer **la répétabilité** et **la justesse** ;
- Un plan d'expérience **D** qui sert à calculer **la reproductibilité interne** pour démontrer que les performances de la méthode ne varient pas d'un jour à l'autre.

3. Caractérisation de la méthode alternative :

3.1 Plan d'expérience A : Linéarité, limites de détection et de quantification :

a) Objectif :

Le plan d'expérience A permet de vérifier la validité du modèle de régression, de vérifier le domaine d'étalonnage et d'en déduire les caractéristiques de l'étalonnage.

La régression est jugée acceptable si le modèle explique bien les variations des valeurs d'information.

Le domaine d'étalonnage est jugé acceptable s'il n'existe pas une erreur de modèle significative (pas de courbure). Il n'est pas utile d'effectuer une étude de linéarité lorsque la méthode ne nécessite pas une fonction d'étalonnage.

b) Organisation :

Pour réaliser ce plan, choisir p niveaux de la grandeur situés dans le domaine de linéarité supposé. Pour chaque niveau de la grandeur, étalons à partir d'un étalon de pureté définie préparer n solutions à partir d'un étalon de pureté définie et mesurer la valeur d'information.

c) Choix du nombre de solutions étalons et répétitions :

L'influence du nombre de niveaux et du nombre de répétitions n a été étudiée par simulation. Pour mettre en évidence une non-linéarité au risque de **1%**, préparer au minimum $p = 5$ niveaux et effectuer au moins $n = 5$ répétitions pour chaque niveau.

Pour respecter l'indépendance des mesures, chaque répétition doit être faite sur une solution étalon préparée indépendamment. En outre, les niveaux des solutions étalons doivent être régulièrement répartis dans tout le domaine choisi et il est donc déconseillé de procéder par des dilutions successives.

d) Evaluation des caractéristiques :**➤ Evaluation de la fonction d'étalonnage linéaire :**

La fonction d'étalonnage linéaire est donnée par :

$$y = b_0 + b_1 \cdot u$$

Où :

- * b_0 : coefficient pour l'ordonnée à l'origine qui correspond à la réponse du blanc ;
- * b_1 : coefficient pour la pente qui correspond à la sensibilité.

Calcul de b_1 et b_0 :

$$b_1 = \frac{SPE(u, y)}{SCE(u)}$$

$$b_0 = \bar{y} - b_1 \bar{u}$$

Avec :

- * $\bar{u} = \frac{\sum_i \sum_j u_{ij}}{np}$, $\bar{y} = \frac{\sum_i \sum_j y_{ij}}{np}$: moyennes générales
- * $SCE(u) = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^p (u_{ij} - \bar{u})^2$: somme totale des carrés des étalons
- * $SPE(u, y) = \sum_i \sum_j (u_{ij} - \bar{u})(y_{ij} - \bar{y})$: somme des produits des écarts

Calcul de la variance résiduelle, notée $s^2(\text{rés})$ selon l'équation suivante :

$$s^2(\text{rés}) = \frac{\sum_{i=1}^n (y - \hat{y}(u_i))^2}{np - 2}$$

Où :

- * $\hat{y}(u_i)$: est la réponse prédite par le modèle pour la solution étalon u_i : $\hat{y}(u_i) = b_0 + b_1 u_i$

Calculer l'écart-type de sensibilité $s(b_1)$ et l'écart-type du blanc $s(b_0)$ selon respectivement les équations (a) et (b) :

$$s(b_1) = \sqrt{\frac{s^2(\text{rés})}{SCE(u)}} \quad (a)$$

$$s(b_0) = \sqrt{s^2(\text{rés}) \left(\frac{1}{np} + \frac{\bar{u}^2}{SCE(u)} \right)} \quad (b)$$



Conduite du test d'adéquation au

modèle linéaire :

Le principe du test consiste à vérifier si la part de la variance due à une erreur de modèle n'est pas supérieure à la variance de l'erreur expérimentale. Pour cela, décomposer la somme des carrés des écarts entre chaque valeur d'information mesurés y_{ij} et la moyenne générale $\bar{y}$ en une somme de carrés d'écarts.

En utilisant la notation **SCE**, on obtient :

$$\text{SCE}(\mathbf{y}) = \text{SCE}_i(\mathbf{y}) + \text{SCE}_{nl}(\mathbf{y}) + \text{SCE}_e(\mathbf{y})$$

Où :

- * $\text{SCE}(\mathbf{y})$: représente la somme des carrés des écarts due à la moyenne ;
- * $\text{SCE}_i(\mathbf{y})$: représente la somme des carrés des écarts due à la régression linéaire ;
- * $\text{SCE}_{nl}(\mathbf{y})$: représente la somme des carrés des écarts due à une erreur de modèle, en l'occurrence une non-linéarité ;
- * $\text{SCE}_e(\mathbf{y})$: représente la somme des carrés des écarts due à une erreur expérimentale.

Pour conduire les calculs, introduire les expressions suivantes :

- * $\text{SCE}(\mathbf{y}) = \sum_{i=1}^p \sum_{j=1}^n (y_{ij} - \bar{y})^2$: somme totale des carrés des réponses
- * $\text{SCE}_i(\mathbf{y}) = \frac{(\text{SPE}(u, \mathbf{y}))}{\text{SCE}(u)}$: somme des écarts due à la régression
- * $\text{SCE}_e(u) = \sum_{i=1}^p \text{SCE}_i(\mathbf{y})$: somme des carrés due à l'erreur expérimentale
- * $\text{SCE}(u) = \sum_{i=1}^p \sum_{j=1}^n (u_{ij} - \bar{y})^2$: somme totale des carrés des étalons
- * $\text{SCE}_i(\mathbf{y}) = \sum_{j=1}^n (y_{ij} - \bar{y})^2$: somme des carrés pour un niveau
- * $\text{SPE}(u, \mathbf{y}) = \sum_i \sum_j (u_i - \bar{u})(y_{ij} - \bar{y})$: somme des produits des écarts

La somme des carrés des écarts dus à l'erreur de modèle $\text{SCE}_{nl}(\mathbf{y})$ est obtenue par différence selon l'équation suivante :

$$\text{SCE}_{nl}(\mathbf{y}) = \text{SCE}(\mathbf{y}) - \text{SCE}_e(\mathbf{y}) - \text{SCE}_i(\mathbf{y})$$



Interprétation des résultats pour l'évaluation de la linéarité :

Tableau 1 : Test d'adéquation au modèle linéaire

Source de variation	Somme des carrés des écarts	Dl	Variance	F calculé	Valeur critique pour $\alpha = 1\%$
---------------------	-----------------------------	----	----------	-----------	-------------------------------------

Régression	$SCE_1(y)$	1	$S^2_1(y) = SCE_1(y)$	$F = \frac{s^2 l(y)}{s^2 e(y)}$	$VC_1 = F(1, p(n-1), 1-\alpha)$
Erreur de modèle	$SCE_{nl}(y)$	p-2	$S^2_{nl}(y) = \frac{SCE_{nl}(y)}{p-2}$	$F = \frac{s^2 nl(y)}{s^2 e(y)}$	$VC_{nl} = F(p-2, p(n-1), 1-\alpha)$
Erreur expérimentale	$SCE_e(y)$	p(n-1)	$S^2_e(y) = \frac{SCE_e(y)}{p(n-1)}$		
Totale		np-1			

La valeur critique **VC** ($v_1, v_2, 1-\alpha$) correspondant à une variable de Fisher au risque α pour v_1 et v_2 degrés de liberté, ce test est effectué avec un risque d'erreur α égal à 1%.

➤ **Interprétation des résultats :**

a) Vérifier si le modèle de régression est acceptable :

- Si le rapport **F₁ est supérieur** à la valeur critique **VC₁**, l'étalonnage le modèle de régression peut être considéré comme acceptable, passer à l'étape **b)** ;
- Si le rapport **F₁ est inférieur** ou égal à la valeur critique **VC₁**, l'étalonnage n'est pas de type linéaire.

b) Vérifier si le domaine d'étalonnage choisi est acceptable :

- Si le rapport **F_{nl} est inférieur** ou égal à la valeur critique **VC_{nl}**, le domaine d'étalonnage choisi peut alors être validé, l'erreur de modèle est négligeable.
- Si le rapport **F_{nl} est supérieur** à la valeur critique **VC_{nl}**, il existe une erreur de modèle significative (statistiquement) pour le domaine d'étalonnage choisi. Cette erreur de modèle traduit sûrement une courbure.

➤ **Limite de détection et limite de quantification :**

▪ **Méthode issue de l'étude de linéarité :**

Utiliser les résultats obtenus lors de l'étude de linéarité qui ont permis de calculer les paramètres de la fonction d'étalonnage **b₀** et **b₁** et **s(b₀)**.

Calculer la limite de détection **y_{LD}** et la limite de quantification **y_{LQ}** en valeur d'information selon respectivement les équations suivantes :

$$y_{LD} = b_0 - 3 s(b_0)$$

$$y_{LQ} = b_0 - 10 s(b_0)$$

Calculer la limite de détection **y_{LD}** et la limite de quantification **y_{LQ}**, en grandeur selon respectivement les équations suivantes :

$$LD = \frac{3s(b_0)}{b_1}$$

$$LQ = \frac{10s(b_0)}{b_1}$$

Tableau 2 : Présentation des résultats statistiques du plan A

Désignation	Valeur observée	Valeur critique à 1%		Conclusion
Etalonnage				
Nombre de niveaux	P			
Nombre total de mesure	Np			
Sensibilité (pente)	b ₁			

Blanc	b ₀			
Linéarité				
F du modèle de régression	F _l	F (1, p (n-1,1-))	Acceptable (O/N)	
F du modèle d'étalonnage	F _{nl}	F (p-2, p (n-1,1- α))	Acceptable (O/N)	
Limites de détection et de quantification				
L. de détection	LD			
L. de quantification	LQ			

3.2 Plan d'expérience de type B : Spécificité

a) Objectif :

La spécificité est évaluée globalement par la recherche d'effets de matrice non significatifs. Le plan d'expérience de type B sert à mettre en évidence les effets de matrice de la méthode alternative.

Il s'agit de retrouver de façon significative les grandeurs ajoutées sur des échantillons analysés avant et après les ajouts.

b) Organisation :

Pour réaliser ce plan, effectuer des ajouts dosés sur des échantillons choisis de façon à couvrir le domaine d'application de la méthode.

Tableau 3 : Organisation des essais pour le plan B

Echantillon	Désignation	Grandeur avant ajout (x)	Grandeur ajoutée (v)	Grandeur après ajout (w)	Grandeur retrouvée (r)
1		x_1	v_1	w_1	$r_1 = w_1 - x_1$
2		x_2	v_2	w_2	$r_2 = w_2 - x_2$
...		...	...	...	...
I		x_i	v_i	w_i	$r_i = w_i - x_i$
...		...	...	...	...
P		x_p	v_p	w_p	$r_p = w_p - x_p$

c) Choix du nombre d'échantillons et de répétitions :

Pour réaliser les essais, sélectionner p échantillons représentatifs du domaine d'application de la méthode. La liste des échantillons et les désignations qui sont employées au cours de l'étude sont rassemblées dans le tableau ci-dessus.

Ils doivent être représentatifs et des échantillons blancs peuvent y être incorporés si le domaine d'application s'étend à la limite de quantification.

Le nombre d'échantillons p doit être au moins de 10.

d) Evaluation de la spécificité :

➤ Etude de la droite de recouvrement :

En portant sur un diagramme des valeurs d'ajouts v_i et les valeurs retrouvées r_i , calculer la droite de régression, appelée « droite de recouvrement », d'équation $r = c_0 + c_1 v$, qui passe par les points (v_i, r_i) .

Le principe de la mesure de la spécificité consiste à vérifier que la pente c_1 est équivalente à 1 et que l'ordonnée à l'origine c_0 est équivalente à 0.

Calculer la pente et l'ordonnée à l'origine selon les équations suivantes :

$$c_1 = \frac{SPE(v,r)}{SCE(v)}$$

$$c_0 = r - c_1 v$$

Calculer la variance résiduelle s^2 (rés) selon les équations suivantes :

$$S^2 \text{ (rés)} = \frac{SCE(r) - c_1 \cdot SPE(v,r)}{p-2}$$

A partir de la variance résiduelle, calculer les variances des deux coefficients selon les équations suivantes :

$$S^2(c_1) = \frac{s^2(\text{rés})}{SCE(v)}$$

$$S^2(c_0) = \left(\frac{1}{p} + \frac{v^2}{SCE(v)} \right) \times s^2(\text{rés})$$

➤ Interprétation des résultats :

Conclure à l'absence d'interférences et à une spécificité acceptable si la pente de la droite de régression est équivalente à 1 et si l'ordonnée à l'origine de la droite de régression est équivalente à 0.

- Si, $c_1 - t(p-2, 1 - \alpha/2) \times s(c_1) \leq 1 \leq c_1 + t(p-2, 1 - \alpha/2) \times s(c_1)$. Alors conclure que la pente est équivalente à 1, cela revient à vérifier que le critère $t_{\text{obs}} = \frac{|c_1 - 1|}{s(c_1)} \leq t(p-2, 1 - \alpha/2)$. Sinon conclure que la pente est différente à 1.
- Si, $c_0 - t(p-2, 1 - \alpha/2) \times s(c_0) \leq 0 \leq c_0 + t(p-2, 1 - \alpha/2) \times s(c_0)$, alors l'ordonnée à l'origine est équivalente à 0. Cela revient à vérifier que le critère : $t'_{\text{obs}} = \frac{|c_0|}{s(c_0)} \leq t(p-2, 1 - \alpha/2)$. Sinon conclure que l'ordonnée à l'origine est différente de 0.

Tableau 4 : Résultats statistiques du plan B

$r = c_0 + c_1 \cdot v$	Valeur	valeur critique à 1 %	conclusion
Pente de la droite de régression	c_1	1	
Ecart-type de la pente	$s(c_1)$		
Ordonnée à l'origine	c_0	0	
Ecart-type de l'ordonnée à l'origine	$s(c_0)$		
Nombre de mesures	P		
Test de signification de la pente	t (obs)	t (p-2, 1- $\alpha/2$)	pente équivalente à 1
Test de signification de c_0	t' (obs)	t (p-2, 1- $\alpha/2$)	c_0 équivalente à 0

Spécification de la méthode			spécificité acceptable
-----------------------------	--	--	------------------------

4. Comparaison de la méthode alternative à la méthode de référence :

4.1 Plan d'expérience de type C

a) Objectif :

Le plan d'expérience de type C permet de comparer la répétabilité et la justesse de la méthode alternative à la méthode de référence à travers des échantillons analysés plusieurs fois par les deux méthodes.

b) Organisation :

Pour réaliser ce plan, effectuer n_i répétitions pour chaque échantillon avec la méthode alternative et m_i répétitions pour chaque échantillon avec la méthode de référence (il se peut que n_i soit différent de m_i), de façon à construire le Tableau (5). Les résultats obtenus pour la méthode alternative x_{ij} et pour la méthode de référence z_{ij} sont exprimés en grandeurs.

Tableau 5 : Organisation des essais pour le plan C

Méthode alternative						
	Répétitions			Effectif	Moyenne	Variance
Echantillon	1	2	...	n_i	$\bar{x}_i$	$s^2_i(x)$
1	x_{11}	x_{12}	...	n_1	$\bar{x}_1$	$s^2_1(x)$
...	...	...		...	...	...
I	x_{i1}	x_{i2}	...	n_i	$\bar{x}_i$	$s^2_i(x)$
...	...	...	...	...	...	...
P	x_{p1}	x_{p2}	...	n_p	$\bar{x}_p$	$s^2_p(x)$

Pour la méthode de référence, en refait le même calcul, en remplaçant n_i par m_i et x par z , ensuite on calcule les différences entre les deux méthodes alternative et référence : $di = \bar{x}_i - \bar{z}_i$

c) Choix du nombre d'échantillons et de répétitions :

Le nombre d'échantillons p et le nombre moyen de répétitions peuvent être choisis d'après les recommandations de la norme **NF ISO 5725-1**. Le nombre d'échantillons p doit être au moins de 10 et le nombre de répétitions n_i ou m_i au moins égal à 2.

Ces échantillons peuvent être les mêmes que ceux utilisés pour le plan B

d) Répétabilité de la méthode alternative par rapport à la méthode de référence :

La répétabilité est évaluée par un écart-type de répétabilité $s_{r(x)}$ et $s_{r(z)}$ respectivement pour la méthode alternative et la méthode de référence si on a montré que la répétabilité est jugée constante dans le domaine d'application de la méthode.

➤ Vérification de la stabilité de la répétabilité dans un domaine d'application de la méthode :

A partir de n_i mesures répétées sur l'échantillon i , calculer la variance de l'échantillon i , $s^2_i(x)$ selon l'équation :

$$s_i^2(\mathbf{x}) = \frac{\sum_{j=1}^{n_i} (x_{ij} - \bar{x}_i)^2}{n_i - 1}$$

Avec :

$$* \quad \bar{x}_i = \frac{\sum_{j=1}^{n_i} x_{ij}}{n_i} : \text{Moyenne de l'échantillon } i$$

A partir des variances des échantillons $s_i^2(\mathbf{x})$ identifier $s^2(\mathbf{x})$, la variance la plus élevée, puis calculer pour les p échantillons le rapport de l'équation :

$$C_{x\text{obs}} = \frac{s^2_{\max}(\mathbf{x})}{\sum_{i=1}^p s_i^2(\mathbf{x})}$$

La stabilité de la répétabilité s'établit en comparant $C_{x\text{obs}}$ à C_x la valeur critique de la table de Cochran au risque d'erreur 1%, avec p et $r(\mathbf{x})$ degrés de liberté (voir tableau). $r(\mathbf{x})$ est le nombre de répétitions le plus fréquent.

▪ La règle de décision est la suivante :

- a) Si $C_{x\text{obs}}$ est inférieur ou égal à C_x , conclure que la répétabilité de la méthode alternative est constante dans tout le domaine d'application.
- b) Si $C_{x\text{obs}}$ est supérieur à C_x , conclure que la répétabilité de la méthode alternative n'est pas constante dans domaine d'application.

Pour vérifier que la répétabilité de la méthode de référence est constante dans tout le domaine d'application, remplacer $\mathbf{x}$ par $\mathbf{z}$ et $\mathbf{n}$ par $\mathbf{m}$ dans les notations.

➤ Comparaison des variances de répétabilité :

A partir des p échantillons, calculer la variance de répétabilité de la méthode alternative $s_r^2(\mathbf{x})$ selon l'équation :

$$s_r^2(\mathbf{x}) = \frac{SCE_r(\mathbf{x})}{N(\mathbf{x}) - p}$$

Avec :

- $$* \quad N(\mathbf{x}) = \sum_{j=1}^p n_j : \text{nombre total de mesures}$$
- $$* \quad SCE_r(\mathbf{x}) = \sum_{i=1}^p \sum_{j=1}^{n_i} (x_{ij} - \bar{x}_i)^2 : \text{somme intra-échantillon}$$

Pour calculer la variance de répétabilité de la méthode de référence, remplacer $\mathbf{x}$ par $\mathbf{z}$ et $\mathbf{n}$ par $\mathbf{m}$ dans les notations.

Pour comparer les répétabilités des deux méthodes, calculer le rapport des deux variances de répétabilité selon l'équation :

$$q = \frac{s_r^2(\mathbf{x})}{s_r^2(\mathbf{z})}$$

La comparaison des répétabilités des deux méthodes s'établit en comparant q à F_1 et F_2 , les valeurs critiques bilatérales d'une variable de Fisher au risque d'erreur α , avec $N(\mathbf{x}) - p$ et $N(\mathbf{z}) - p$ degrés de liberté.

$$F_1 = F(N(\mathbf{x}) - p, N(\mathbf{z}) - p, \alpha/2) \text{ et } F_2 = F(N(\mathbf{x}) - p, N(\mathbf{z}) - p, 1 - \alpha/2)$$

Choisir $\alpha=1\%$ dans le calcul des valeurs critiques bilatérales.

▪ La règle de décision est la suivante :

- a) Si q est **supérieur** à F_2 , conclure que les répétabilités des deux méthodes sont différents, et de plus la répétabilité de la méthode alternative est jugée à supérieur à la répétabilité de la méthode de référence ;
- b) Si q est **inférieur** à F_1 , conclure que les répétabilités des deux méthodes sont différents, mais la répétabilité de la méthode alternative est jugée inférieur à la répétabilité de la méthode de référence ;
- c) Si q est **compris entre** F_1 et F_2 compris, conclure que les répétabilités des deux méthodes sont équivalentes. Dans le cas a), la répétabilité de la méthode alternative n'est pas jugée acceptable. Dans le cas b) ou c) la répétabilité de la méthode alternative est jugée acceptable.

e) **Justesse de la méthode alternative par rapport à la méthode de référence :**

La justesse de la méthode alternative par rapport à la méthode de référence s'établit sur un domaine d'application où les répétabilités des deux méthodes sont acceptables.

Pour comparer les moyennes, calculer selon l'équation (*) le rapport w , dans lequel $s(d)$ est l'écart-type des écarts entre moyennes, obtenues pour chaque échantillon. Les différences d_i apparaissent dans la dernière colonne du Tableau (méthode de référence)

$$w = \frac{|\bar{d}|}{s(d)} \quad (*)$$

Avec :

- * $d_i = \bar{x}_i - \bar{z}_i$: différences
- * $\bar{d} = \frac{\sum d_i}{p}$: moyenne des différences
- * $s(d) = \sqrt{\frac{\sum (d_i - \bar{d})^2}{p-1}}$: écart-type de différence

La justesse de la méthode alternative par rapport à la méthode de référence est établie si l'écart moyen entre les moyennes de chaque échantillon, obtenues par la méthode de référence et la méthode alternative, est négligeable.

▪ La règle de décision est la suivante :

- a) Si w est **inférieur** ou **égale** à 3, conclure que les deux méthodes ont la même justesse, avec un risque d'erreur $\alpha=1\%$;
- b) Si w est **supérieur** ou **égale** à 3, conclure que la méthode alternative n'est pas juste par rapport à la méthode de référence, avec un risque d'erreur $\alpha=1\%$.

Tableau 6 : Présentation des résultats de répétabilité

	Alternative	Référence
Ecart-type de répétabilité	$S_r(x)$	$S_r(z)$
Nombre d'échantillons	p	P

Nombre de répétitions le plus fréquent	r(x)	r(z)
Nombre total de mesure	N(x)	N(z)

Tableau 7 : Test de stabilité de la répétabilité (test de COCHRAN)

		Valeur obtenue	Valeur critique à 1%	Conclusion
Méthode alternative	Variance maximum	$S^2_{\max}(x)$		
	Test de Cochran	$C_{x \text{ obs}}$	$C_x = \frac{S^2_{\max}(x)}{\sum_{i=1}^p S^2(x)}$	Acceptable (O/N)
Méthode de référence	Variance maximum	$S^2_{\max}(z)$		
	Test de Cochran	$C_{x \text{ obs}}$	$C_x = \frac{S^2_{\max}(z)}{\sum_{i=1}^p S^2(z)}$	Acceptable (O/N)

Tableau 8 : Test de comparaison des variances de répétabilité

Répétabilité				
	Valeur obtenue	Valeurs critiques avec $\alpha = 1\%$		Conclusion
Ecart-type de répétabilité de la méthode alternative	$S^2_r(x)$			
Ecart-type de répétabilité de la méthode référence	$S^2_r(z)$			
Rapport des variances	$q = \frac{S^2_r(x)}{S^2_r(z)}$	F1	F2	Acceptable (O/N)

Tableau 9 : Test sur la justesse

Justesse			
Test de vérification	Valeur obtenue	Valeur critique avec $\alpha = 1\%$	Conclusion
Moyenne des différences	$\bar{d}$		
Ecart-type des différences	$S(d)$		
Test d'égalité	$w = \frac{ \bar{d} }{S(d)}$	3	Acceptable (O/N)

4.2 Plan d'expérience de type D : reproductibilité interne

a) Organisation :

Le plan d'expérience D sert à calculer la reproductibilité interne de la méthode, c.à.d. sa fidélité lorsque les répétitions sont faites par plusieurs opérateurs et/ou à des intervalles de temps importants au regard de la méthode. Pour réaliser ce plan, choisir un échantillon parmi

ceux retenus pour le plan C. Puis, effectuer des mesures pendant p jours (ou avec p opérateurs), à raison de n répétitions par jours.

Tableau 10 : Organisation des essais pour le plan D

Jour	Répétition			Effectif	Moyenne	Variance
	1	2	...	n_i	$\bar{X}_i$	$S^2_{i(x)}$
1	X_{11}	X_{12}	...	n_1	$\bar{X}_1$	$S^2_{1(x)}$
2	X_{21}	X_{22}	...	n_2	$\bar{X}_2$	$S^2_{2(x)}$
...	...	...	...	...	...	...
I	X_{i1}	X_{i2}	...	n_i	$\bar{X}_i$	$S^2_{i(x)}$
...	...	...	...	...	...	...
P	X_{p1}	X_{p2}	...	n_p	$\bar{X}_p$	$S^2_{p(x)}$

b) Nombre de mesures :

Faire au moins $p = 10$ séries de $n = 2$ répétitions.

c) Calcul et interprétation :

➤ **Calcul de reproductibilité interne**

Pour calculer la variance de reproductibilité interne, utiliser la même approche que pour la variance de répétabilité.

Calculer la variance de reproductibilité interne $s^2_R(x)$ selon l'équation suivante :

$$S^2_R(x) = S^2_L(x) + S^2_r(x)$$

Avec :

- * $\bar{\bar{x}} = \frac{\sum_{i=1}^p n_i \bar{x}_i}{N(x)}$: moyenne générale
- * $N(x) = \sum_{i=1}^p n_i$: nombre total de mesures
- * $SCE_r(x) = \sum_{i=1}^p \sum_{j=1}^{n_i} (x_{ij} - \bar{x}_i)^2$: somme intra-échantillon
- * $SCE_L(x) = \sum_{i=1}^p n_i (\bar{x}_i - \bar{\bar{x}})^2$: somme inter-échantillon
- * $N' = \sum_{i=1}^p n_i - \frac{\sum_{i=1}^p n_i^2}{\sum_{i=1}^p n_i}$: nombre moyenne corrigé de répétitions
- * $S^2_r(x) = \frac{SCE_r(x)}{N(x) - p}$: variance intra-échantillon
- * $S^2_L(x) = \frac{(p-1)(\frac{SCE_L(x)}{p-1} - \frac{(\sum_{i=1}^p n_i^2 - \sum_{i=1}^p n_i)^2}{(\sum_{i=1}^p n_i)^2})}{N'}$: variance inter-échantillons

La variance de répétabilité $S^2_r(x)$ doit être calculée exclusivement à partir des données du plan D. Il ne faut pas utiliser celle obtenue précédemment avec le plan C, car elle est obtenue en combinant les mesures sur plusieurs échantillons alors que pour le plan D, un seul échantillon est utilisé.

➤ **Interprétation :**

L'interprétation de ce critère est laissée au responsable de l'étude de validation. (voir partie expérimentale)

Partie III : Généralités sur H_3PO_4 et application de la norme

Dans ce chapitre, nous évoquerons des généralités sur l'acide phosphorique, ainsi que les résultats expérimentales de notre étude de validation, basée sur la norme NF XP T 90-210 (Décembre 1999)

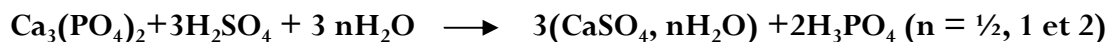
I. Généralités sur l'acide phosphorique :

1. Définition :

L'acide phosphorique est un liquide limpide, visqueux et sirupeux. Il n'est pas combustible à haute température, mais il peut se décomposer et former des oxydes de phosphore qui sont

toxique. Le contact avec des métaux libère de l'hydrogène qui est un gaz inflammable. L'acide phosphorique est corrosif pour les yeux, la peau et les voies respiratoires. Il peut causer la cécité et laisser des cicatrices permanentes.

L'acide phosphorique résulte d'une attaque du phosphate par l'acide sulfurique selon la réaction suivante :



2. Domaine d'application de l'acide phosphorique :

L'acide phosphorique, principal dérivé actuel de la chimie du phosphore, est un intermédiaire indispensable pour l'élaboration de plusieurs produits notamment :

- Dans la chimie minérale : les engrais, les détergents, l'alimentation animale, le traitement des métaux ;....
- Dans la chimie organique : les plastifiants, les insecticides, les additifs pour essences et huiles lubrifiantes ;...

3. Propriétés physico-chimiques :

A température ambiante, l'acide phosphorique pur anhydre est un solide cristallisé incolore, très déliquescent. Il est très soluble dans l'eau et l'éthanol.

Les principales caractéristiques physiques de l'acide phosphorique pur et certaines solutions commerciales sont les suivantes :

Tableau 11 : Propriétés physiques de l'acide phosphorique

masse molaire	point de fusion	point d'ébullition	densité	pression de vapeur
98 g/mole	42,35°C (pur)	213°C (pur)	1,874 (pur)	4 Pa à 20°C (pur)
	21°C (85%)	158°C (85%)	1,685 (85%)	200 Pa à 20°C (85%)
	-17,5°C (75%)	135°C (75%)	1,574 (75%)	75 Pa à 20°C (75%)

L'acide phosphorique est un triacide minéral. La première fonction est celle d'un acide, la deuxième est celle d'un acide faible et la troisième est celle d'un acide très faible, les trois bases formées sont le dihydrogénophosphate (H_2PO_4^-), l'hydrogénophosphate (HPO_4^{2-}), et l'orthophosphate (PO_4^{3-}).

L'acide phosphorique réagit violemment avec les bases, les nitrates et les chlorates... Sous l'action de la chaleur, il perd de l'eau et se transforme en acide pyrophosphorique ($\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$) à partir de 213 °C.

L'acide phosphorique attaque la plus part des métaux (est en particulier les métaux ferreux, le zinc, l'aluminium) avec libération d'hydrogène. Il n'attaque pas les aciers inoxydables jusqu'à des températures inférieures à 100°C. Par contre, au dessus de 200 °C, tous les matériaux, y compris les réfractaires, les verres et les émaux, sont rapidement attaqués.

4. Méthodes d'analyse de P₂O₅ dans l'acide phosphorique :

Dans les unités de fabrication de l'acide phosphorique l'élément valorisant est le pentoxyde de phosphore appelé aussi l'anhydride phosphorique de formule moléculaire brute P_2O_5 . Ce dernier est destiné à plusieurs utilisations la plus importante est la fabrication de l'engrais.

Pour déterminer sa teneur il existe deux méthodes :

4.1 La spectrophotométrie UV-visible (la colorimétrie) :

a) Introduction :

La spectrophotométrie est une méthode analytique quantitative qui consiste à mesurer l'absorbance ou la densité optique d'une substance chimique donnée, généralement en solution. Plus l'échantillon est concentré, plus il absorbe la lumière dans les limites de proportionnalité énoncées par la loi de Beer-Lambert.

La densité optique des échantillons est déterminée par un spectrophotomètre préalablement étalonné sur la longueur d'onde d'absorption de la substance à étudier.

b) Principe de fonctionnement d'un spectrophotomètre UV-visible :

Un dispositif monochromateur fait passer une radiation (lumière) monochromatique (une seule longueur d'onde) à travers une longueur l (longueur de la cuve du spectrophotomètre) de solution et mesure l'absorbance A (grandeur liée à la quantité de lumière absorbée par la solution).

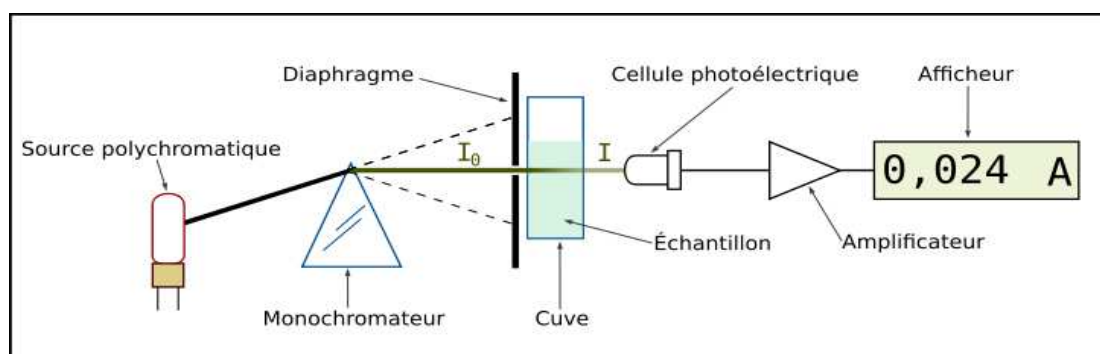


Figure 3 : Principe du spectrophotomètre UV-visible

c) Détermination du P_2O_5 dans les acides : ACP 28% et ACP 54% :

1-Principe :

Mise en solution par attaque chlorhydrique et dosage du P_2O_5 par la méthode spectrophotométrie UV-visible manuelle.

2-Mode Opératoire :

- On pèse (1 g cas d'acide 28%, 0,5g cas d'acide 54% en P_2O_5) de l'échantillon à analyser, après bien mélanger dans un bécher de 250 ml.
- Ajouter 10 ml d'acide chlorhydrique concentré.
- Couvrir dans un verre de montre, puis chauffer à l'ébullition.
- Chauffer jusqu'à l'ébullition.
- Laisser refroidir et transvaser dans une fiole jaugée de 500 ml.
- Compléter le trait de jauge avec de l'eau distillé, et agiter.

3-Remarque :

Faire un essai à blanc dans les mêmes conditions que l'échantillon à analyser

4-Dosage :

- Dans une fiole jaugée de 100 ml déjà 25 ml de réactif vanadomolybdique on introduit à l'aide de pipettes de précision 5 ml l'échantillon préparé.

- Dans une autre fiole de 100 ml introduit 25 ml du réactif et 5 ml de la solution témoin c'est à dire la gamme d'étalonnage.
- Compléter le volume avec de l'eau distillé.
- Agiter et laisser reposer entre 30 min.
- Effectuer la mesure de l'absorbance spectromètre à 430 nm.
- Noter les valeurs des densités optiques.
- Si la valeur de la densité optique est hors de la gamme d'étalonnage dans ce cas on procède l'étape de la dilution et bien sure on tenant compte dans la formule de calcul du $\%P_2O_5$.

5-Formule de calcul :

$$\%P_2O_5 = \left[\frac{DO(\text{éch}) - DO(\text{étalon1})}{DO(\text{étalon2}) - DO(\text{étalon1})} * (C(\text{étalon2}) - C(\text{étalon1}) + C(\text{étalon1})) \right] * \frac{500 * 100}{PE * 1000 * 5}$$

Avec :

- * **DO (éch) :** densité optique de l'échantillon à analyser
- * **DO (étalon1) :** densité optique de l'étalon 1
- * **DO (étalon2) :** densité optique de l'étalon 2
- * **C (étalon 1) :** concentration de l'étalon 1
- * **C (étalon 2) :** concentration de l'étalon 2
- * **PE :** prise d'essai
- * **C (étalon1) < C (étalon2) en ppm**

Démonstration :

En traçons la courbe **Absorbance = f (concentrations)**, et par interpolation on trouve la relation suivante:

$$C(\text{éch}) = \frac{\frac{DO(\text{étalon2}) - DO(\text{éch})}{DO(\text{étalon2}) - DO(\text{étalon1})} * [C(\text{étalon2}) - C(\text{étalon1})] + C(\text{étalon1})}{\frac{DO(\text{étalon2}) - C(\text{éch})}{C(\text{étalon2}) - C(\text{étalon1})}}$$

Avec :

$$DO(\text{étalon1}) < DO(\text{éch}) < DO(\text{étalon2})$$

D'après le mode opératoire :

$$\begin{array}{ccc} PE * \frac{5}{500} & \longrightarrow & C(\text{éch}) \\ 100 & \longrightarrow & \%P_2O_5 \end{array}$$

D'où :

$$\%P_2O_5 = \frac{C(\text{éch}) * 500 * 100}{PE * 5 * 1000}$$

La constante 1000 : c'est la conversion en g.

4.2 La gravimétrie :

a) Introduction:

Les **méthodes gravimétriques** sont des méthodes quantitatives qui sont basées sur la détermination de la masse d'un composé pur auquel l'analyte est apparenté chimiquement. Deux méthodes sont utilisées: les méthodes par précipitation ou les méthodes par volatilisation.

- **Méthodes par précipitation :** L'analyte est converti en un précipité très peu soluble, qui est ensuite filtré, lavé de ses impuretés et transformé en un produit de composition connue par un traitement thermique approprié. Ce produit est ensuite pesé.
- **Méthodes par volatilisation :** l'analyte ou ses produits de décomposition sont volatilisés à une température appropriée. Le produit volatil est recueilli et pesé, ou bien la masse de l'analyte est déterminée indirectement à partir de la perte de masse de l'échantillon.

b) Calcul gravimétrique :

$$\text{Fraction massique \% (analyte)} = \frac{m(\text{précipité})}{m(\text{prise d'essai})} \times F_G \times F_d \times 100$$

Avec :

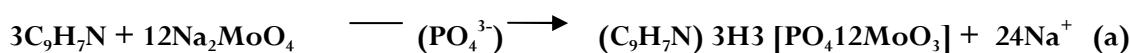
- * F_d : Facteur de dilution
- * F_G : Facteur gravimétrique, correspond au rapport des masses molaires multiplié par l'inverse des rapports stœchiométriques : $(F_G = \frac{a}{b} \times \frac{M(\text{analyte})}{M(\text{précipité})})$ avec a et b nombres entiers choisis de manière à ce que le nombre de moles au numérateur et dénominateur soit équivalent.

c) Détermination du P_2O_5 dans les acides : ACP28% et ACP54% :

1-Principe :

Après hydrolyse éventuelle, précipitation des ions orthophosphates sous forme de phosphomolybdate de quinoléine, en milieu acide et en présence d'acétone, à environ 75°C. Filtration, lavage, séchage et pesage.

La réaction de précipitation :



2-Domaine d'application :

Elle est applicable aux acides phosphoriques 28% et 54% en P_2O_5 .

3-Réactifs :

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

- Acétone pure

- Molybdate de sodium dihydraté ($\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)
- Quinoléine pure distillée ($\text{C}_9\text{H}_7\text{N}$)
- Acide citrique mono hydraté ($\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_8$)
- Acide nitrique (HNO_3) $d = 1.38$
- Dihydrogénoorthophosphate de potassium (KH_2PO_4), préalablement séché à 105°C
- Réactif précipitant, préparé comme suit :

Solution A : dans un bêcher de 400 ml dissoudre 70g de molybdate de sodium dans 150 ml d'eau (à chaud)

Solution B : Mettre 100 ml d'eau dans un bêcher d'un litre .Dissoudre 60g d'acide citrique et ajouter 85ml d'acide nitrique

Solution C : Ajouter en agitant la solution A à la solution B

Solution D : Mettre 100 ml d'eau dans bêcher de 400 ml. Ajouter 35 ml d'acide nitrique puis 5ml de quinoléine. Ajouter cette solution à la solution C et mélanger. Laisser reposer une nuit. Filtrer sur verre fritté n°4 dans une fiole jaugée de 1000ml, la totalité du liquide. (Ne pas rincer à l'eau).Ajouter 280 ml d'acétone pure et diluer à 1000 ml avec H_2O .

NB : La solution peut être conservée 1mois en flacon bouché à l'abri du soleil et de la chaleur.

4-Appareillage :

- Matériel courant du laboratoire
- Pipette de précision classe A à un trait de 10 ml
- Creuset à plaque filtrante
- Etuve réglable à $250^\circ\text{C} \pm 5^\circ\text{C}$
- Fioles jaugées de précision classe A de 250ml

5-Mode opératoire :

- Peser 1,5g à 0,001 près de l'acide phosphorique dans un bêcher de 100ml
- Ajouter 10 ml d'acide chlorhydrique concentré (37%)
- Couvrir d'un verre de montre
- Porter à l'ébullition sur plaque chauffante
- Après disparition des fumées blanches, retirer la fiole d'attaque et la laisser refroidir.
- Transvaser dans une fiole jaugée de 500 ml classe A compléter jusqu'au trait de jauge avec de l'eau distillée.

- Prélever 10ml dans un erlen de 250ml déjà rincé, et ajouter environ 100ml d'eau distillée
- Chauffer sous la hotte, et sans agitation, ajouter 50 ml du réactif précipitant (Quimociac)
- Maintenir à ébullition pendant 30 secondes.
- Agiter et laisser refroidir pendant 30 min.
- Filtrer sous vide la totalité dans un verre fritté préalablement lavé, séché et taré.
- Sécher le verre fritté contenant le précipité (phosphomolybdate de quinoléine) dans une étuve à 250°C pendant une heure puis laisser refroidir dans un dessiccateur puis peser.

6-Expression des résultats :

$$\%P_2O_5 = 0.03208 \times \frac{m(\text{précipité})}{m(\text{prise d'essai})} \times F_d \times 100$$

Démonstration :

$$\%P_2O_5 = \frac{m(P_2O_5)}{m(\text{prise d'essai})} \times F_d \times 100$$

D'après la réaction (a):

$$\frac{n((C_9H_7N)_3H_3PO_4 \cdot 12MoO_3)}{2} = n(P_2O_5)$$

$$\frac{m(\text{précipité})}{2 \times M(\text{précipité})} = \frac{m(P_2O_5)}{M(P_2O_5)}$$

$$m(P_2O_5) = \frac{M(P_2O_5)}{2 \times M(\text{précipité})} \times m(\text{précipité})$$

Avec:

$$FG = \frac{M(P_2O_5)}{2 \times M(\text{précipité})}$$

$$m(P_2O_5) = \frac{142}{2 \times 2212.71} \times m(\text{précipité})$$

$$m(P_2O_5) = 0.03208 \times m(\text{précipité})$$

$$\%P_2O_5 = 0.03208 \times \frac{m(\text{précipité})}{m(\text{prise d'essai})} \times F_d \times 100$$

II. Etudes expérimentales: Application de la norme :

1. Plan A : Domaine de linéarité, et limites de détection et de quantification :

1.1 Représentation graphique du modèle d'étalonnage :

Le modèle d'étalonnage a été étudié sur une gamme de 5 concentrations comprises entre 1ppm et 5ppm en P_2O_5 (1, 2, 3, 4, 5ppm) analysées 5 fois dans les conditions de répétabilité ;

Ces solutions étalons sont préparées à partir d'une solution mère de concentration 200mg/l en P_2O_5 , cette dernière est obtenue par dissolution d'une masse ($m = 0,3831g$) de KH_2PO_4 dans un litre de l'eau distillée.

Tableau 12 : Données expérimentales

Niveau	Absorbance				
	répétition 1	répétition 2	répétition 3	répétition 4	répétition 5
1	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
2	0,247	0,241	0,239	0,24	0,237
3	0,485	0,482	0,481	0,487	0,485
4	0,735	0,734	0,731	0,735	0,73
5	0,977	0,979	0,982	0,981	0,981
6	1,23	1,234	1,229	1,233	1,239

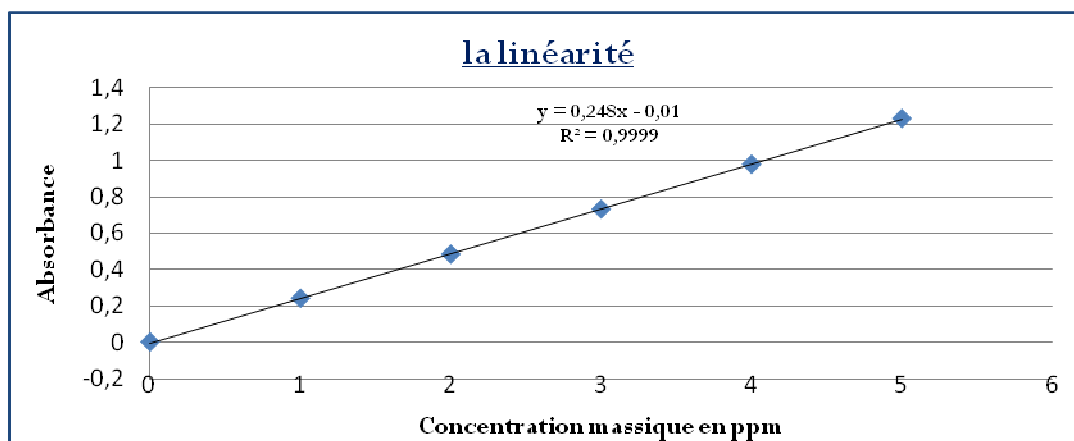


Figure 4 : Droite d'étalonnage

- **Interprétation** : visuellement, la droite passe au plus près des points expérimentaux, la valeur de coefficient de corrélation est très proche de 1 ($R^2=0,9999$). Afin de confirmer cette observation, on effectue un test d'adéquation du modèle d'étalonnage, ce test est obtenu par analyse de la variance.

1.2 Etude de la linéarité de la méthode d'analyse :

Tableau 13 : Test de linéarité

Source de variation	SCE	ddl	Variance	F calculé	VC
Régression	3,07619208	1	3,076	340286,73	8,1
Erreur de modèle	0,0001285	3	4,28E-05	4,74	4,94
Erreur expérimentale	0,0001808	20	9,04E-06		
Total	3,077	24			

➤ **Interprétation :**

- Vérifier si le modèle de régression est acceptable :

Le rapport F_1 est **supérieur** à la valeur critique VC_1 , le modèle de régression est peut être considéré comme acceptable.

- Vérifier si le domaine d'étalonnage choisi est acceptable :

Le rapport F_{nl} est **inférieur** à la valeur critique VC_{nl} , le domaine d'étalonnage choisi peut alors être validé, l'erreur de modèle est négligeable.

1.3 Etude de la limite de détection et de quantification : méthode issue de l'étude de la linéarité :

Tableau 14 : Résultats intermédiaires

La variance résiduelle	S^2 (rés)	0,000013449
L'écart-type de la sensibilité	S (b1)	0,0005
L'écart-type du blanc	S (b0)	0,0017
Limite de détection en valeur d'absorbance	yLD	-0,005
Limite de quantification en valeur d'absorbance	yLQ	0,007
Limite de détection en valeur de la concentration	LD	0,021
Limite de quantification en valeur de la concentration	LQ	0,069

Tableau 15 : Résultats du plan A

Désignation	Valeur observée	Valeur critique à 1%	Conclusion
Etalonnage			
Nombre de niveaux	5		
Nombre total de mesures	25		
Sensibilité (pente)	0,248		
Blanc (ordonnée à l'origine)	-0,01		
Linéarité			
F du modèle de régression	340286,73	8,1	Acceptable
F du modèle d'étalonnage	4,74	4,94	Acceptable
Limites de détection et de quantification			
Limite de détection	0,021		
Limite de quantification	0,069		

- **Interprétation :** D'après les résultats du plan A, On peut accepter que la régression explique des variations des valeurs d'information (Absorbances) et que le modèle linéaire

traduit correctement ces variations sur le domaine choisi. L'erreur de modèle est jugée négligeable par rapport à l'erreur expérimentale trouvée.

L'appareil peut détecter jusqu' à 0,021 mg/l P_2O_5 et une teneur de 0,069 mg/l en P_2O_5 peut être quantifiée.

2. Plan B : Spécificité :

La détermination de la concentration du P_2O_5 est effectuée pour deux qualités d'acide phosphorique 28% et 54%.

L'étude de la spécificité est réalisée sur 5 niveaux d'ajout de façon à couvrir le domaine d'application de la méthode utilisé pour les essais de la linéarité (1ppm, 2ppm, 3ppm, 4ppm, 5ppm en P_2O_5), l'ajout pour chaque essai se fait directement après l'introduction du réactif vanadomolybdique.

A partir des résultats obtenus lors de l'étude de la spécificité, nous avons calculé la droite de régression, ainsi, la pente de la droite C_1 et l'ordonnée à l'origine C_0 pour les deux types d'acide étudié.

Tableau 16: Organisation des essais pour le plan B cas de l'acide 28% P_2O_5

Essai n°	% P_2O_5 avant ajout (x)	% P_2O_5 ajoutée (v)	% P_2O_5 après ajout (w)	% P_2O_5 retrouvée (r)	SCE(v)	SCE(r)	SPE (v,r)
1	27,068	0	27,068	0	679,906	571,067	623,114
2	27,068	10,43	36,54	9,472	244,766	208,081	225,679
3	27,37	20,86	46,95	19,58	27,196	18,636	22,513
4	27,18	31,29	55,79	28,61	27,196	22,212	24,578
5	27,92	41,72	67,28	39,36	244,766	239,104	241,919
6	27,41	52,15	73,77	46,36	679,906	504,586	585,723
moyenne	27,336	26,075	51,233	23,897			
somme					1903,736	1563,687	1723,526

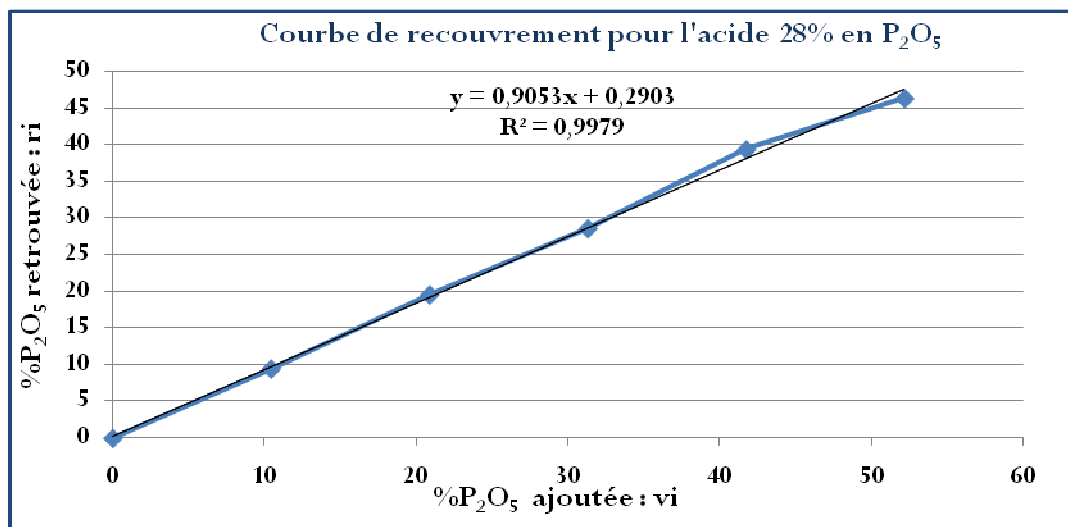


Figure 5: Etude de la spécificité pour l'acide 28% en P_2O_5

Tableau 17: présentation des résultats statistiques du plan B cas d'acide 28%P₂O₅

$r = C_0 + C_1v$	Valeur	Conclusion
Pente de la droite de régression	$C_1 = 0,9053$	
Ecart-type de la pente	$S(C_1) = 0,02085$	
Ordonnée à l'origine de la pente	$C_0 = 0,2903$	
Ecart-type de l'ordonnée à l'origine	$S(C_0) = 0,659$	
Nombre de mesure	$p = 6$	
Test de signification de la pente	$t_{obs} = 4,5419$	Pente équivalente à 1
Test de signification de l'ordonnée à l'origine	$t'_{obs} = 0,441$	ordonnée à l'origine équivalente à 0
Spécificité de la méthode		Spécificité acceptable

Tableau 18: Organisation des essais pour le plan B cas de l'acide 54%P₂O₅

Essai n°	%P ₂ O ₅ avant ajout (x)	%P ₂ O ₅ ajoutée (v)	%P ₂ O ₅ après ajout (w)	%P ₂ O ₅ retrouvée (r)	SCE(v)	SCE(r)	SPE (v,r)
1	54,52	0	54,52	0	679,906	622,004	650,31
2	54,52	10,43	65,87	11,35	244,766	184,688	212,62
3	54,4	20,86	74,23	19,79	27,196	26,522	26,86
4	54,55	31,29	86,25	31,7	27,196	45,698	35,25
5	54,41	41,72	93,75	39,34	244,766	207,360	225,29
6	54,05	52,15	101,51	47,46	679,906	507,150	587,21
moyenne	54,415	26,075	79,355	24,940			
somme					1903,736	1593,422	1737,53

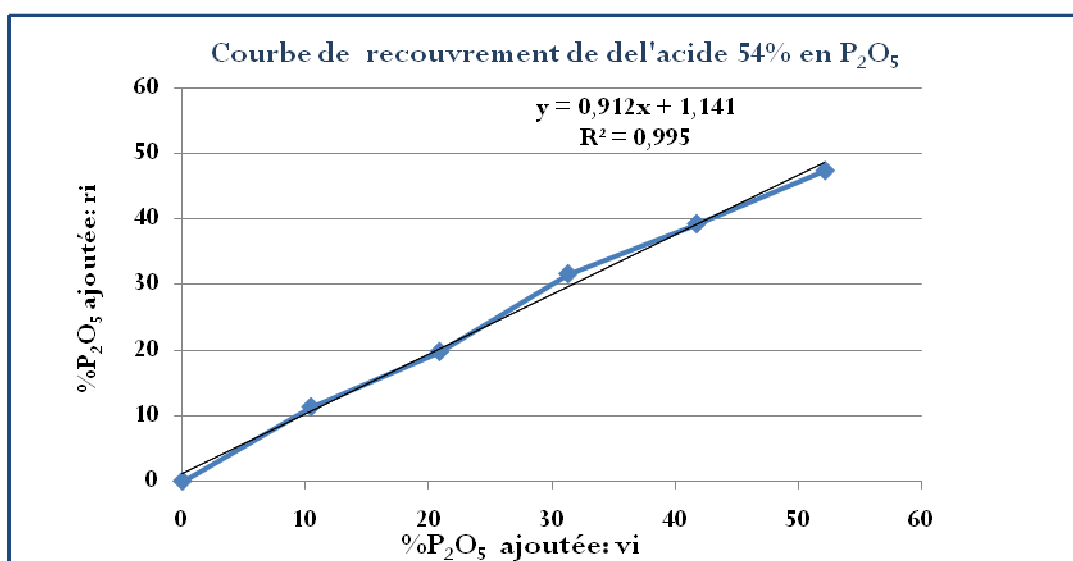
Figure 6: Etude de la spécificité pour l'acide 54% en P₂O₅

Tableau 19: Résultats statistiques du plan B cas d'acide 54% en P_2O_5

$r = C_0 + C_1 v$	Valeur	Conclusion
Pente de la droite de régression	$C_1 = 0,9127$	
Ecart-type de la pente	$S(C_1) = 0,0316$	
Ordonnée à l'origine de la pente	$C_0 = 1,1414$	
Ecart-type de l'ordonnée à l'origine	$S(C_0) = 0,9963$	
Nombre de mesure	$p = 6$	
Test de signification de la pente	$t_{obs} = 2,76$	Pente équivalente à 1
Test de signification de l'ordonnée à l'origine	$t'_{obs} = 1,1456$	ordonnée à l'origine équivalente à 0
Spécificité de la méthode		Spécificité acceptable

➤ **Interprétation :** Pour les deux qualités d'acide phosphorique, nous avons trouvée les résultats suivants :

- **t (obs)** est **inférieur** à la valeur critique **t (crit) = 4,604**, lue dans la table de Student au risque 1%, avec un degré de liberté **p-2**, donc la pente est équivalente à 1.
- **t' (obs)** est **inférieur** à la valeur critique **t (crit) = 4,604**, lue dans la table de Student au risque 1%, avec un degré de liberté **p-2**, donc l'ordonnée à l'origine est équivalente à 0.

On conclut que la spécificité de la méthode alternative (la colorimétrie) est jugée acceptable avec absence d'interférences.

3. Plan C : Répétabilité et justesse d'analyse de P_2O_5 par colorimétrie :

3.1 La répétabilité :

La répétabilité est réalisée sur deux séries de 10 essais, pour les deux qualités d'acide phosphorique.

A partir des résultats regroupés dans les tableaux ci-dessous, nous avons étudié la stabilité des deux méthodes alternative et de référence dans le domaine d'application par test de Cochran, ainsi que la comparaison de leurs variances de répétabilité par test de Fisher.

Tableau 20 : Données expérimentales de l'acide 28% en P_2O_5 (méthode alternative)

Essai n°	répétition 1	répétition 2	Effectif	Moyenne	Variance	SCEr(x)	
1	27,21	27,68	2	27,445	0,110	0,055	0,055
2	27,31	27,05	2	27,18	0,034	0,017	0,017
3	27,72	27,15	2	27,435	0,162	0,081	0,081
4	27,08	27,88	2	27,48	0,320	0,160	0,160
5	26,78	27,23	2	27,005	0,101	0,051	0,051
6	27,33	27,75	2	27,54	0,088	0,044	0,044
7	27,15	27,12	2	27,135	0,000	0,000	0,000
8	26,99	27,24	2	27,115	0,031	0,016	0,016
9	27,05	27,42	2	27,235	0,068	0,034	0,034
10	27,14	27,37	2	27,255	0,026	0,013	0,013
Somme			20		0,943	0,943	
$S^2_{max}(x)$					0,32		

Cx obs		0,3394	
Cx critique		0,7180	
S ² r(x)			0,094275

Tableau 21 : Données expérimentales de l'acide 28% en P₂O₅ (méthode de référence)

Essai n°	répétition 1	répétition 2	Effectif	Moyenne	Variance	SCEr(x)	
1	27,25	27,03	2	27,14	0,024	0,012	0,012
2	27,07	27,29	2	27,18	0,024	0,012	0,012
3	27,33	27,05	2	27,19	0,039	0,020	0,020
4	27,45	27,13	2	27,29	0,051	0,026	0,026
5	27,29	27,09	2	27,19	0,020	0,010	0,010
6	27,1	27,06	2	27,08	0,001	0,000	0,000
7	27,19	27,05	2	27,12	0,010	0,005	0,005
8	27,32	27,18	2	27,25	0,010	0,005	0,005
9	27,21	27,17	2	27,19	0,001	0,000	0,000
10	27,3	27,02	2	27,16	0,039	0,020	0,020
Somme			20		0,219	0,219	
S ² max(z)					0,0512		
Cx obs					0,2336		
Cx critique					0,7180		
S ² r(z)						0,02192	

Tableau 22 : Données expérimentales de l'acide 54% en P₂O₅ (méthode alternative)

Essai n°	répétition 1	répétition 2	Effectif	Moyenne	Variance	SCEr(x)	
1	53,86	53,76	2	53,81	0,005	0,00250	0,0025
2	53,68	53,65	2	53,67	0,0005	0,00023	0,0002
3	53,72	53,75	2	53,74	0,0005	0,00023	0,0002
4	54,09	53,98	2	54,04	0,0061	0,00303	0,0030
5	53,77	53,8	2	53,79	0,0004	0,00022	0,0002
6	53,64	53,68	2	53,66	0,0008	0,00040	0,0004
7	53,81	53,75	2	53,78	0,0018	0,00090	0,0009
8	54,05	53,88	2	53,97	0,0144	0,00722	0,0072
9	53,82	53,79	2	53,81	0,0005	0,00023	0,0002
10	53,65	53,69	2	53,67	0,0008	0,0004	0,0004
Somme			20		0,0307	0,0307	
S ² max(x)					0,0144		
Cx obs					0,4707		
Cx critique					0,7180		
S ² r(x)						0,00307	

Tableau 23 : Données expérimentales de l'acide 54% en P_2O_5 (méthode de référence)

Essai n°	répétition 1	répétition 2	Effectif	Moyenne	Variance	SCEr(x)	
1	54,01	53,88	2	53,95	0,00845	0,00422	0,0042
2	53,89	53,9	2	53,90	0,0000	0,00002	0,0000
3	53,8	53,87	2	53,84	0,0025	0,00122	0,0012
4	54,12	54,01	2	54,07	0,0060	0,00302	0,0030
5	53,88	53,91	2	53,90	0,0004	0,00022	0,0002
6	53,72	53,83	2	53,78	0,0060	0,00302	0,0030
7	53,97	53,93	2	53,95	0,0008	0,00040	0,0004
8	54,02	53,98	2	54,00	0,0008	0,00040	0,0004
9	53,7	53,66	2	53,68	0,0008	0,00040	0,0004
10	53,72	53,68	2	53,70	0,0008	0,0004	0,0004
Somme			20		0,0267	0,0267	
$S^2_{\max}(z)$					0,0084		
Cx obs					0,3165		
Cx critique					0,7180		
$S^2_r(z)$						0,00267	

- **Interprétation :** D'après les tableaux ci-dessus, et en comparant les deux valeurs du rapport des variances C_x (observé) obtenue par calcul des résultats expérimentaux et C_x la valeur critique de la table de Cochran au risque **1%** avec ($v_1=10, v_2=2$) degrés de liberté, on aboutit à la décision suivante :
- C_x (obs) est **inférieur** à C_x , on conclut que pour les deux qualités d'acide phosphorique (28% et 54% en P_2O_5), la répétabilité de la méthode alternative (la colorimétrie) et celui de la méthode de référence (la gravimétrie) est constante dans tout le domaine d'application.

Tableau 24 : Test de comparaison des variances de répétabilité

	Répétabilité				
	Valeur obtenue		Valeurs critiques à 1%		Conclusion
	28%	54%	F ₁	F ₂	
Sr(x) de la méthode alternative	0,307	0,055			
Sr(z) de méthode de référence	0,148	0,052			
Rapport des variances q	4,301	1,15	5,850	0,171	Acceptable

- **Interprétation :** D'après l'étude statistique figurée dans le tableau ci-dessus, on admit la décision suivante :

Le rapport des deux variances de répétabilité q des deux méthodes **est compris** entre F_1 et F_2 les valeurs critiques bilatérales de la variable de Fischer au risque $\alpha = 1\%$, avec ($v_1=10, v_2=10$) degrés de liberté, on conclut que les répétabilités des deux méthodes sont équivalentes, donc la répétabilité de la méthode alternative est jugée acceptable.

3.2 La justesse :

A partir des tableaux ci-dessus, nous avons calculé les différences d_i entre les moyennes des résultats obtenus par la méthode alternative et celles obtenus par la méthode de référence afin de comparer la justesse des deux méthodes.

Tableau 25 : Résultats du test de justesse

	Valeur obtenue		Valeurs critiques à 1%	Conclusion
	28%	54%		
Moyenne des différences $\bar{d}$	0,104	-0,297		
l'écart type des différences $S(d)$	0,200	0,700		
Test d'égalité $w = \frac{\bar{d}}{S(d)}$	0,519	0,423	3	Acceptable

- **Interprétation :** En comparant, le rapport w pour les deux qualités d'acide phosphorique, on constate qu'il est inférieur à 3 la valeur critique, on conclut donc que les deux méthodes ont la même justesse, avec un risque d'erreur $\alpha = 1\%$.

4. Plan D : Reproductibilité interne :

Pour étudier la différence entre les écarts-types de reproductibilité S_R et de répétabilité S_r , on utilise le test de Fisher pour un risque d'erreur ($\alpha = 1\%$).

- **Règle de décision:**

On compare $F_{\text{observé}}$ et F_{critique} donnée par la table de Fisher pour ($\alpha = 1\%$, v_1 , v_2)

- Si F_{obs} est inférieur à F_{critique} alors les écarts-types (S_R et S_r), sont du même ordre de grandeur, donc la méthode est reproductible.

Tableau 26 : Organisation des essais d'acide 28% en P_2O_5

Jours	répétition 1	répétition 2	effectif	Moyenne	Variance	SCE _r (x)		SCE _t (x)	ni ²
1	27,31	27,05	2	27,18	0,034	0,017	0,017	0,0016	4
2	27,44	27,19	2	27,315	0,031	0,016	0,016	0,0227	4
3	27,24	27,2	2	27,22	0,001	0,000	0,000	0,0003	4
4	27,3	27,13	2	27,215	0,014	0,007	0,007	0,0001	4
5	27,18	27,22	2	27,2	0,001	0,000	0,000	0,0001	4
6	27,17	27,26	2	27,215	0,004	0,002	0,002	0,0001	4
7	27,09	27,16	2	27,125	0,002	0,001	0,001	0,0139	4
8	27,28	27,18	2	27,23	0,005	0,003	0,003	0,0009	4
9	27,15	27,29	2	27,22	0,010	0,005	0,005	0,0003	4
10	27,25	27,08	2	27,165	0,014	0,007	0,007	0,0038	4
moyenne				27,2085					

somme						0,117	0,0438	40
N(x)			20					
N'(x)			18					
S ² r(x)			0,0117					
S ² L(x)			-0,0034					
S ² R(x)			0,0083					

Tableau 27: Organisation des essais de l'acide 54% en P₂O₅

Jours	répétition 1	répétition 2	effectif	moyenne	variance	SCEr(x)		SCeL(x)	ni ²
1	53,64	53,7	2	53,67	0,002	0,001	0,001	0,0551	4
2	53,9	53,65	2	53,775	0,031	0,016	0,016	0,0074	4
3	53,88	54,02	2	53,95	0,010	0,005	0,005	0,0260	4
4	53,71	53,77	2	53,74	0,002	0,001	0,001	0,0184	4
5	53,66	53,75	2	53,705	0,004	0,002	0,002	0,0343	4
6	53,89	53,91	2	53,9	0,000	0,000	0,000	0,0082	4
7	53,77	53,88	2	53,825	0,006	0,003	0,003	0,0002	4
8	53,99	53,85	2	53,92	0,010	0,005	0,005	0,0141	4
9	53,73	54,01	2	53,87	0,039	0,020	0,020	0,0023	4
10	54,11	53,9	2	54,005	0,022	0,011	0,011	0,0571	4
moyenne				53,836					
Somme			20			0,126		0,2233	40
N(x)			20						
N'(x)			18						
S ² r(x)			0,0126						
S ² L(x)			0,0061044						
S ² R(x)			0,01870						

Tableau 28 : Représentation de résultats de calcul

	Valeur obtenue	
	28% en P ₂ O ₅	54% en P ₂ O ₅
F (observé)	0,708	1,484
F (critique)	4,940	4,940

Avec: $F_{(critique)} = F(\alpha = 1\%, V_1 = p - 1, V_2 = N(x) - p) = F(1\%, 9, 10)$

- **Interprétation:** Dans les deux qualité de l'acide phosphorique (28% et 54% en P₂O₅), les valeurs des $F_{(observée)}$ sont inférieure à la valeur critique $F(\alpha = 1\%, V_1, V_2)$, donc la méthode d'analyse alternative (la colorimétrie) est reproductible.

CONCLUSION

La validation intra-laboratoire d'une méthode d'analyse est définie comme l'action de soumettre une méthode d'analyse à une étude statistique intra-laboratoire, fondée sur un protocole normalisé et/ou reconnu, et apportant la preuve que dans son domaine d'application, la méthode d'analyse satisfait à des critères de performance préétablis.

Dans notre étude, nous avons utilisé la norme française XP T 90-210 (Evaluation d'une méthode alternative par rapport à une méthode de référence) pour valider en interne la méthode d'analyse de P_2O_5 dans les deux qualités d'acide phosphorique 28% et 54% en P_2O_5 .

La validation a été réalisée selon les quatre plans d'expériences (types: A,B,C et D), le plan d'expérience de type «A» pour caractériser la linéarité, ainsi que les limites de détection et de quantification de la courbe d'étalonnage, le plan de type «B» pour le contrôle des effets de matrice (spécificité) de la méthode, le plan de type «C» pour estimer la répétabilité interne, la justesse; et le plan de type «D» qui servira à calculer la reproductibilité interne.

Nous avons obtenus donc un domaine de linéarité validé (1-5ppm), un modèle de régression acceptable, la limite de détection est de l'ordre de 0.021 mg/l, la limite de quantification est de 0,069 mg/l, la méthode est spécifique avec absence d'interférences, de répétabilité constante dans son domaine d'application, et de justesse de même ordre que celle de la méthode de référence à savoir la gravimétrie, et reproductible dans le laboratoire d'analyse et contrôle qualité de l'atelier phosphorique.

Glossaire

- **Méthode d'analyse de référence :** méthode d'analyse reconnue par des experts ou prise comme référence par accord entre les parties, qui donne, ou est supposée donner la valeur de référence acceptée (valeur fournie par la moyenne des valeurs des mesures répétées selon la méthode de référence) de la grandeur de l'analyte à mesurer.
- **Méthode d'analyse alternative :** méthode d'analyse utilisée par le laboratoire à la place d'une méthode d'analyse de référence.
- **Analyte :** c'est l'objet de la méthode d'analyse.
- **P₂O₅ :** Le pentoxyde de phosphore est l'oxyde de phosphore dont la formule est P₂O₅ (ce qui explique son nom) mais dont la formule brute correcte est P₄O₁₀ (dimère). C'est un composé fortement hygroscopique qui se transforme en acide phosphorique en s'hydratant, car il en est l'anhydride.
- **Test de Fisher :** permet de comparer deux écarts-types. Soit deux séries de mesures de taille **n₁** et **n₂**, pour chacune d'elle, on calcule l'écart-type, le plus grand sera noté **S₁** et le plus petit **S₂** (**S₁ > S₂**), avec : **v₁ = n₁ - 1** et **v₂ = n₂ - 1** (degrés de liberté), le test consiste à comparer la valeur **F_{obs} = S₁²/S₂²** avec la valeur critique lue dans la table de Fisher **F_{crit} (v₁, v₂)** à un risque d'erreur **α** prédéfini, afin de confirmer l'hypothèse d'étude.
- **Test de Cochran :** permet de détecter les valeurs aberrantes en termes de dispersion, et il va s'appliquer sur les écarts-types des mesures. Ce test suppose que l'on a une distribution normale.
- **Test de Student :** permet de comparer moyenne observée avec une autre valeur attendue.
- **Intervalle de confiance :** L'estimation par IC d'un paramètre X consiste à calculer, à partir d'un estimateur choisi, un intervalle dans lequel il est vraisemblable que la valeur correspondante du paramètre s'y trouve. Il est défini par deux limites auxquelles est associée une certaine

probabilité, fixée à l'avance et aussi élevée qu'on désire, de contenir la valeur vraie du paramètre inconnu.

- **Coefficient de corrélation:** permet de mesurer la précision de l'ajustement (détermination d'une fonction de liaison entre X et Y).
- **Degré de liberté :** en statistique ddl désigne le nombre de variable aléatoire qui ne peuvent être déterminées ou fixées par une équation (notamment des tests d'hypothèses).
- **Moyenne :** ramène l'information contenue dans une série de mesure sous forme d'un seul critère $\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n}$.
- **La variance :** permet de savoir la signification des résultats.
- **L'écart-type :** mesure la dispersion d'une série de mesure.
- **La régression :** permet la recherche d'une liaison linéaire entre une variable Y quantitative et une ou plusieurs variables X également quantitative.
- **Erreur résiduelle :** elle correspond à l'erreur entre les valeurs mesurées et la valeur donnée par la droite de régression.

Symbole

- x_i : La grandeur de l'échantillon i
- i : Désigne le numéro de la solution ($1 \leq i \leq p$)
- j : Désigne le numéro de répétition ($1 \leq j \leq n$)
- $\hat{y}(x_i)$: Réponse prédite par le modèle pour la solution étalon $x(i)$
- y_{ij} : Mesure de la valeur d'information pour un étalon i et la répétition j
- LQ : Limite de quantification, exprimée en grandeur
- LD : Limite de détection, exprimée en grandeur
- p : Nombre de niveau
- n : Nombre de répétition
- v : Degré de liberté
- α : Risque d'erreur
- $\bar{x}_i$: Grandeur moyenne pour l'échantillon i
- $\bar{y}_i$: La moyenne en valeur d'information des n répétitions de la solution étalon x_i
- $SPE(x, y)$: Somme des produits des écarts pour deux variables x et y
- $SCE(x)$: Somme des carrées des écarts à la moyenne pour une variable x
- b_1 : Le coefficient pour la pente qui correspond à la sensibilité.
- b_0 : Le coefficient pour l'ordonnée à l'origine qui correspond à la réponse du blanc
- $\bar{\bar{x}}$: Moyenne des grandeurs moyennes $\bar{x}$ pour tous les échantillons i .
- $\bar{\bar{y}}$: Moyenne de np valeurs d'information.
- $S(b_1)$: Ecart-type de la sensibilité
- $S(b_0)$: Ecart-type du blanc
- $S^2(rés)$: Variance résiduelle pour l'étude de la droite d'étalonnage
- $t(v, 1-\alpha/2)$: Valeur d'une variable de Student à v degré de liberté pour un risque α pris de façon bilatérale.
- $SCE_1(y)$: Somme des carrés due à la régression
- $S_1^2(y)$: Variance estimée due à la régression
- $S_{nl}^2(y)$: Variance estimée due à l'erreur de modèle
- $S_e^2(y)$: Variance estimée due à une erreur expérimentale
- $SCE_{nl}(y)$: Somme de carrés des écarts due à une erreur de modèle, en l'occurrence une non linéarité.
- $SCE_e(y)$: Somme de carrés des écarts due à une erreur expérimentale.
- $SCE(y)$: Somme des carrés des écarts des moyennes.
- VC_1 : Valeur critique correspondante à une variable de Fisher au risque α pour v_1 et v_2 degré de liberté.
- VC_{nl} : Valeur critique correspondante à une variable de Fisher au risque α pour v_1 et v_2 degré de liberté.
- S_R : Ecart-type de reproductibilité.
- v_i : Valeur de la concentration ajouté en analyte.
- r_i : Valeur de la concentration retrouvée d'un ajout en analyte.
- w_i : Valeur de la concentration après ajout
- C_1 : Pente de la droite de régression

- C_0 : Ordonnée à l'origine de la droite
- $S^2(\text{rés})$: La variance résiduelle pour l'étude de la droite de recouvrement.
- $S^2(c_1)$: Variance sur la pente
- $S^2(c_0)$: Variance sur l'ordonnée à l'origine
- t_{obs} : Valeur observée pour le test de signification de la pente
- t'_{obs} : Valeur observée pour le test de signification de l'ordonnée à l'origine
- $t(p-2, 1-\alpha/2)$: Valeur bilatérale de la variable de Student au risque $\alpha=p-2$ degré de liberté.
- $t(v, 1-\alpha/2)$: Valeur bilatérale de la variable de Student au risque α et à v degré de liberté.
- C_{obs} : Valeur observée du test de Cochran
- $C_{(\text{critique})}$: Valeur critique de la table de Cochran au risque d'erreur α , avec p essais et n_i nombre de répétitions
- $F_{(\text{observée})}$: La valeur observée du test de Fisher : $F_{\text{observé}} = \frac{s_1^2}{s_2^2}$, $s_1^2 > s_2^2$
- $F(\alpha, v_1, v_2)$: Valeur critique de la table de Fisher au risque d'erreur α à v_1 degré de liberté de la série 1 et v_2 : degré de liberté de la série 2.



Table de Student pour trois niveaux de risque $\alpha=1\%$; 5% ; 1%

o



ddl / α	0,90	0,50	0,30	0,20	0,10	0,05	0,02	0,01	0,001
1	0,158	1,000	1,963	3,078	6,314	12,706	31,821	63,657	636,619
2	0,142	0,816	1,386	1,886	2,920	4,303	6,965	9,925	31,598
3	0,137	0,765	1,250	1,638	2,353	3,182	4,541	5,841	12,924
4	0,134	0,741	1,190	1,553	2,132	2,776	3,747	4,604	8,610
5	0,132	0,727	1,156	1,476	2,015	2,571	3,365	4,032	6,869
6	0,131	0,718	1,134	1,440	1,943	2,447	3,143	3,707	5,959
7	0,130	0,711	1,119	1,415	1,895	2,365	2,998	3,499	5,408
8	0,130	0,706	1,108	1,397	1,860	2,306	2,896	3,355	5,041
9	0,129	0,703	1,100	1,383	1,833	2,262	2,821	3,250	4,781
10	0,129	0,700	1,093	1,372	1,812	2,228	2,764	3,169	4,587
11	0,129	0,697	1,088	1,363	1,796	2,201	2,718	3,106	4,437
12	0,128	0,695	1,083	1,356	1,782	2,179	2,681	3,055	4,318
13	0,128	0,694	1,079	1,350	1,771	2,160	2,650	3,012	4,221
14	0,128	0,692	1,076	1,345	1,761	2,145	2,624	2,977	4,140
15	0,128	0,691	1,074	1,341	1,753	2,131	2,602	2,947	4,073
16	0,128	0,690	1,071	1,337	1,746	2,120	2,583	2,921	4,015
17	0,128	0,689	1,069	1,333	1,740	2,110	2,567	2,898	3,956
18	0,127	0,688	1,067	1,330	1,734	2,101	2,552	2,878	3,922
19	0,127	0,688	1,066	1,328	1,729	2,093	2,539	2,861	3,883
20	0,127	0,687	1,064	1,325	1,725	2,086	2,528	2,845	3,850
21	0,127	0,686	1,063	1,323	1,721	2,080	2,518	2,831	3,819
22	0,127	0,686	1,061	1,321	1,717	2,074	2,508	2,819	3,792
23	0,127	0,685	1,060	1,319	1,714	2,069	2,500	2,807	3,767
24	0,127	0,685	1,059	1,318	1,711	2,064	2,492	2,797	3,745
25	0,127	0,684	1,058	1,316	1,708	2,060	2,485	2,787	3,725
26	0,127	0,684	1,058	1,315	1,706	2,056	2,479	2,779	3,707
27	0,127	0,684	1,057	1,314	1,703	2,052	2,473	2,771	3,690
28	0,127	0,683	1,056	1,313	1,701	2,048	2,467	2,763	3,674
29	0,127	0,683	1,055	1,311	1,699	2,045	2,462	2,756	3,659
30	0,127	0,683	1,055	1,310	1,697	2,042	2,457	2,750	3,646
+ ∞	0,126	0,674	1,036	1,282	1,645	1,960	2,326	2,576	3,291

Table de Fisher pour un risque d'erreur $\alpha=1\%$



ν_2	ν_1 (ddl numérateur)									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	4052,18	4999,50	5403,35	5624,58	5763,65	5858,99	5928,36	5981,07	6022,47	6055,85
2	98,50	99,00	99,17	99,25	99,30	99,33	99,36	99,37	99,39	99,40
3	34,12	30,82	29,46	28,71	28,24	27,91	27,67	27,49	27,35	27,23
4	21,20	18,00	16,69	15,98	15,52	15,21	14,98	14,80	14,66	14,55
5	16,26	13,27	12,06	11,39	10,97	10,67	10,46	10,29	10,16	10,05
6	13,75	10,92	9,78	9,15	8,75	8,47	8,26	8,10	7,98	7,87
7	12,25	9,55	8,45	7,85	7,46	7,19	6,99	6,84	6,72	6,62
8	11,26	8,65	7,59	7,01	6,63	6,37	6,18	6,03	5,91	5,81
9	10,56	8,02	6,99	6,42	6,06	5,80	5,61	5,47	5,35	5,26
10	10,04	7,56	6,55	5,99	5,64	5,39	5,20	5,06	4,94	4,85
11	9,65	7,21	6,22	5,67	5,32	5,07	4,89	4,74	4,63	4,54
12	9,33	6,93	5,95	5,41	5,06	4,82	4,64	4,50	4,39	4,30
13	9,07	6,70	5,74	5,21	4,86	4,62	4,44	4,30	4,19	4,10
14	8,86	6,51	5,56	5,04	4,69	4,46	4,28	4,14	4,03	3,94
15	8,68	6,36	5,42	4,89	4,56	4,32	4,14	4,00	3,89	3,80
16	8,53	6,23	5,29	4,77	4,44	4,20	4,03	3,89	3,78	3,69
17	8,40	6,11	5,18	4,67	4,34	4,10	3,93	3,79	3,68	3,59
18	8,29	6,01	5,09	4,58	4,25	4,01	3,84	3,71	3,60	3,51
19	8,18	5,93	5,01	4,50	4,17	3,94	3,77	3,63	3,52	3,43
20	8,10	5,85	4,94	4,43	4,10	3,87	3,70	3,56	3,46	3,37
21	8,02	5,78	4,87	4,37	4,04	3,81	3,64	3,51	3,40	3,31
22	7,95	5,72	4,82	4,31	3,99	3,76	3,59	3,45	3,35	3,26
23	7,88	5,66	4,76	4,26	3,94	3,71	3,54	3,41	3,30	3,21
24	7,82	5,61	4,72	4,22	3,90	3,67	3,50	3,36	3,26	3,17
25	7,77	5,57	4,68	4,18	3,85	3,63	3,46	3,32	3,22	3,13
26	7,72	5,53	4,64	4,14	3,82	3,59	3,42	3,29	3,18	3,09
27	7,68	5,49	4,60	4,11	3,78	3,56	3,39	3,26	3,15	3,06
28	7,64	5,45	4,57	4,07	3,75	3,53	3,36	3,23	3,12	3,03
29	7,60	5,42	4,54	4,04	3,73	3,50	3,33	3,20	3,09	3,00
30	7,56	5,39	4,51	4,02	3,70	3,47	3,30	3,17	3,07	2,98
40	7,31	5,18	4,31	3,83	3,51	3,29	3,12	2,99	2,89	2,80
50	7,17	5,06	4,20	3,72	3,41	3,19	3,02	2,89	2,78	2,70
60	7,08	4,98	4,13	3,65	3,34	3,12	2,95	2,82	2,72	2,63
80	6,96	4,88	4,04	3,56	3,26	3,04	2,87	2,74	2,64	2,55
100	6,90	4,82	3,98	3,51	3,21	2,99	2,82	2,69	2,59	2,50
150	6,81	4,75	3,91	3,45	3,14	2,92	2,76	2,63	2,53	2,44

Table de Cochran pour un risque d'erreur $\alpha=1\%$



v_1	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	22	24	26	28	30	40	60	
v_2																												
	Multiplier les nombres de la première ligne ($v_2 = 1$) par 100.																											
1	162	200	216	225	231	234	237	239	241	242	243	244	245	246	246	247	247	248	248	248	249	249	249	250	250	251	253	
2	199	199	199	199	199	199	199	199	199	199	199	199	199	199	199	199	199	199	199	199	199	199	199	199	199	199	199	
3	55,6	49,8	47,5	46,2	45,4	44,8	44,4	44,1	43,9	43,7	43,5	43,4	43,3	43,2	43,1	43,0	42,9	42,9	42,8	42,8	42,7	42,6	42,6	42,5	42,5	42,3	42,1	
4	31,3	26,3	24,3	23,2	22,5	22,0	21,6	21,4	21,1	21,0	20,8	20,7	20,6	20,5	20,4	20,4	20,3	20,3	20,2	20,2	20,1	20,0	20,0	19,9	19,9	19,8	19,6	
5	22,8	18,3	16,5	15,6	14,9	14,5	14,2	14,0	13,8	13,6	13,5	13,4	13,3	13,2	13,1	13,1	13,0	13,0	12,9	12,9	12,8	12,8	12,7	12,7	12,5	12,4		
6	18,6	14,5	12,9	12,0	11,5	11,1	10,8	10,6	10,4	10,3	10,1	10,0	10,0	9,9	9,8	9,8	9,7	9,7	9,6	9,6	9,5	9,5	9,4	9,4	9,2	9,1		
7	16,24	12,40	10,88	10,05	9,52	9,16	8,89	8,68	8,51	8,38	8,27	8,18	8,10	8,03	7,97	7,91	7,87	7,83	7,79	7,75	7,69	7,64	7,60	7,57	7,53	7,42	7,31	
8	14,69	11,04	9,60	8,81	8,30	7,95	7,69	7,50	7,34	7,21	7,10	7,01	6,94	6,87	6,81	6,76	6,72	6,68	6,64	6,61	6,55	6,50	6,46	6,43	6,40	6,29	6,18	
9	13,61	10,11	8,72	7,96	7,47	7,13	6,88	6,69	6,54	6,42	6,31	6,23	6,15	6,09	6,03	5,98	5,94	5,90	5,86	5,83	5,78	5,73	5,69	5,65	5,62	5,52	5,41	
10	12,83	9,43	8,08	7,34	6,87	6,54	6,30	6,12	5,97	5,85	5,75	5,66	5,59	5,53	5,47	5,42	5,38	5,34	5,31	5,27	5,22	5,17	5,13	5,10	5,07	4,97	4,86	
11	12,23	8,91	7,60	6,88	6,42	6,10	5,86	5,68	5,54	5,42	5,32	5,24	5,16	5,10	5,05	5,00	4,96	4,92	4,89	4,86	4,80	4,76	4,72	4,68	4,65	4,55	4,45	
12	11,75	8,51	7,23	6,52	6,07	5,76	5,52	5,35	5,20	5,09	4,99	4,91	4,84	4,77	4,72	4,67	4,63	4,59	4,56	4,53	4,48	4,43	4,39	4,36	4,33	4,23	4,12	
13	11,37	8,19	6,93	6,23	5,79	5,48	5,25	5,08	4,94	4,82	4,72	4,64	4,57	4,51	4,46	4,41	4,37	4,33	4,30	4,27	4,22	4,17	4,13	4,10	4,07	3,97	3,87	
14	11,06	7,92	6,68	6,00	5,56	5,26	5,03	4,86	4,72	4,60	4,51	4,43	4,36	4,30	4,25	4,20	4,16	4,12	4,09	4,06	4,01	3,96	3,92	3,89	3,86	3,76	3,66	
15	10,80	7,70	6,48	5,80	5,37	5,07	4,85	4,67	4,54	4,42	4,33	4,25	4,18	4,12	4,07	4,02	3,98	3,95	3,91	3,88	3,83	3,79	3,75	3,72	3,69	3,59	3,48	
16	10,58	7,51	6,30	5,64	5,21	4,91	4,69	4,52	4,38	4,27	4,18	4,10	4,03	3,97	3,92	3,87	3,83	3,80	3,76	3,73	3,68	3,64	3,60	3,57	3,54	3,44	3,33	
17	10,38	7,35	6,16	5,50	5,07	4,78	4,56	4,39	4,25	4,14	4,05	3,97	3,90	3,84	3,79	3,75	3,71	3,67	3,64	3,61	3,56	3,51	3,47	3,44	3,41	3,31	3,21	
18	10,22	7,21	6,03	5,37	4,96	4,66	4,44	4,28	4,14	4,03	3,94	3,86	3,79	3,73	3,68	3,64	3,60	3,56	3,53	3,50	3,45	3,40	3,36	3,33	3,30	3,20	3,10	
19	10,07	7,09	5,92	5,27	4,85	4,56	4,34	4,18	4,04	3,93	3,84	3,76	3,68	3,61	3,55	3,50	3,46	3,42	3,38	3,35	3,32	3,27	3,22	3,18	3,15	3,12	3,02	
20	9,94	6,99	5,82	5,17	4,76	4,47	4,26	4,09	3,96	3,85	3,76	3,68	3,60	3,54	3,48	3,43	3,38	3,34	3,31	3,27	3,24	3,19	3,15	3,11	3,08	3,05	2,95	
21	9,83	6,89	5,73	5,09	4,68	4,39	4,18	4,01	3,88	3,77	3,68	3,60	3,54	3,48	3,43	3,38	3,34	3,31	3,27	3,24	3,18	3,12	3,08	3,04	3,01	2,98	2,88	
22	9,73	6,81	5,65	5,02	4,61	4,32	4,11	3,94	3,81	3,70	3,61	3,54	3,47	3,41	3,36	3,31	3,27	3,24	3,21	3,18	3,12	3,06	3,02	2,98	2,95	2,92	2,82	
23	9,63	6,73	5,58	4,95	4,54	4,26	4,05	3,88	3,75	3,64	3,55	3,47	3,41	3,35	3,30	3,25	3,21	3,18	3,15	3,12	3,06	3,01	2,97	2,93	2,90	2,87	2,77	
24	9,55	6,66	5,52	4,89	4,49	4,20	3,99	3,83	3,69	3,59	3,50	3,42	3,35	3,30	3,25	3,20	3,16	3,12	3,09	3,06	3,01	2,97	2,93	2,90	2,87	2,77	2,66	
25	9,48	6,60	5,46	4,84	4,43	4,15	3,94	3,78	3,64	3,54	3,45	3,37	3,30	3,25	3,20	3,15	3,11	3,08	3,04	3,01	2,96	2,92	2,88	2,85	2,82	2,72	2,61	
26	9,41	6,54	5,41	4,79	4,38	4,10	3,89	3,73	3,60	3,49	3,40	3,33	3,26	3,21	3,16	3,11	3,07	3,03	3,00	2,97	2,92	2,87	2,84	2,80	2,77	2,67	2,56	
27	9,34	6,49	5,36	4,74	4,34	4,06	3,85	3,69	3,56	3,45	3,36	3,28	3,22	3,16	3,11	3,07	3,03	2,99	2,96	2,93	2,88	2,83	2,79	2,76	2,73	2,63	2,52	
28	9,28	6,44	5,32	4,70	4,30	4,02	3,81	3,65	3,52	3,41	3,32	3,25	3,18	3,12	3,07	3,03	2,99	2,95	2,92	2,89	2,84	2,79	2,76	2,72	2,69	2,59	2,48	
29	9,23	6,40	5,28	4,66	4,26	3,98	3,77	3,61	3,48	3,38	3,29	3,21	3,15	3,09	3,04	2,99	2,95	2,92	2,88	2,86	2,80	2,76	2,72	2,69	2,66	2,56	2,45	
30	9,18	6,35	5,24	4,62	4,23	3,95	3,74	3,58	3,45	3,34	3,25	3,18	3,11	3,06	3,01	2,96	2,92	2,89	2,85	2,82	2,77	2,73	2,69	2,66	2,63	2,52	2,42	
40	8,83	6,07	4,98	4,37	3,99	3,71	3,51	3,35	3,22	3,12	3,03	2,95	2,89	2,83	2,78	2,74	2,70	2,66	2,63	2,60	2,55	2,50	2,46	2,43	2,40	2,30	2,18	
60	8,49	5,79	4,73	4,14	3,76	3,49	3,29	3,13	3,01	2,90	2,82	2,74	2,68	2,62	2,57	2,53	2,49	2,45	2,42	2,39	2,33	2,29	2,25	2,22	2,19	2,08	1,96	

Bibliographie



📖 *Note d'information-Emission obligatoire OCP.SA 2011*

📖 *Référence normative : Norme AFNOR (Décembre 1999) XP T 90-210*

📖 *Note de cours préparé par Marie-Claude Paquin*

📖 *Head, Agricultural Analytical Services (Original) supervisor .P₂O₅ Analysis Lab*

📖 *Services techniques et médicaux de l'INRN (N. Bonnard, D.Jargot, N.Nicolova-Pavageau, S.Miraval, O.Semeider)-édition 2011*

Webographie

www.med.univ-montp1.fr

www.edulcos.free.fr/doc/tables_sta.pdf