



Licence Es-Sciences et Techniques (LST)

TECHNIQUES D'ANALYSE ET CONTROLE DE QUALITE (TACQ)

PROJET DE FIN D'ETUDES

**Validation du dosage de la silice par spectroscopie d'absorption
atomique**

Présenté par :

◆ LASLAMI SANAA

Encadré par :

◆ Mme.NISSOUR (OCP)

◆ E.M.EL HADRAMI

Soutenu Le 17 Juin 2010 devant le jury composé de:

- Pr E.M.EL HADRAMI

- Pr Y.KANDRI RODI

- Pr A.BOULAHNA

Stage effectué au groupe OCP Safi

Année Universitaire 2009 / 2010

Sommaire

Abréviations

Remerciement

Introduction

Chapitre 1 : Présentation du lieu de stage

I.		Prése	1
	ntation du groupe OCP	3	2
II.		Prése	3
	ntation du pole chimie de Safi	4	4
III.		Prése	5
	ntation du Service laboratoire centrale	5	5

Chapitre 2 : validation du dosage de la silice par spectroscopie d'absorption atomique à flamme

I.		Prod	7
	uction de l'acide phosphorique	8	7
II.		Etud	8
	e descriptive sur la silice	9	8
III.		La	9
	spectroscopie d'absorption atomique	11	9
IV.		Prése	11
	ntation de la validation d'une méthode d'analyse	14	11

Partie théorique

I.		dosa	18
	ge de la silice par spectroscopie d'absorption atomique	18	18
II.		Valid	20
	ation du dosage de la silice par spectroscopie d'absorption atomique	20	20
1.		L'Ob	20
	jet	20	20
2.		Le	20
	Principe	20	20
3.		La	20
	linéarité	20	20
4.		La	22
	limite de détection	22	22
5.		La	22
	limite de quantification	22	22
6.		le	23
	Domaine d'application	23	23

Partie pratique

7.	Sélectivité/ spécificité	la	23
8.	sensibilité	la	24
9.	té	fidéli	25
10.	mètre de contrôle	para	27
	Conclusion		29
	Annexe		30
	Bibliographie		33
	Webliographie		33

Liste des abreviations

ACP : acide phosphorique.
LSC : limite supérieure de contrôle.
LIS : limite inférieure de contrôle
LSS : limite supérieure de surveillance
LIS : limite inférieure de surveillance.
OCP : office chérifien des phosphates.
TSP : tri super phosphate.
T.E.D : traitement d'eau douce.
SAAF : spectroscopie d'absorption atomique à flamme.

Remerciements

Avant d'entamer se présent rapport, je tiens à présenter mes sincères remerciements à tous nos professeurs tout au long de ces années et, qui n'ont jamais épargné d'efforts pour nous guider vers le chemin d'une efficace formation tant au niveau du savoir faire qu'au du savoir être et, qui nous ont bien facilité la tache en nous réservant une ambiance spéciale d'étude.

Ainsi, je voudrais témoigner ma reconnaissance et toute ma gratitude à mon encadrant de stage E.M.EL HADRAMI qui ma soutenu par ses considérables informations et par la confiance qu'il m'a accordée durant le déroulement de mon stage.

Je tiens à remercier notamment M. NIA chef du service laboratoire central et M. SIFANE le chef du laboratoire Maroc chimie qui ont assuré le déroulement de mon stage de fin d'études dans les meilleures conditions pour que je puisse puiser de leur savoir faire dans une expérience pleine de connaissance et de motivation, ainsi que mon encadrant Mme. NISSOUR qui n'a épargné aucun effort pour me conseiller, me diriger et me faire profiter de sa large expérience tout au long de la réalisation de ce modeste travail.

Que tous ceux qui ont contribué à l'élaboration de ce travail et qui m'ont permis de jouir de l'avantage de passer mon stage de fin d'études dans un climat de confiance et de fraternité, trouvent ici l'expression de ma sincère reconnaissance.

Mes remerciements aux membres de jury M.Y.KANDRI RODI et M.A.BOULAHNA qui ont bien voulu juger ce travail.

Introduction

Etant accrédité ISO/CEI 17025, le laboratoire central (CIS/CP/L) est demandé de valider la totalité de ses méthodes d'analyses, dans le but de répondre aux exigences de la norme dont il est accrédité d'une part, et d'autre part pour établir une confiance contractuelle avec les clients et les tiers parties.

Valider une méthode, c'est s'assurer qu'elle est apte à répondre aux besoins d'un client. Cela nécessite d'étudier et caractériser les paramètres des performances globales et les limites des méthodes d'essai, ainsi de prouver de façon traçable qu'une méthode d'analyse donnée livre des résultats permettant de vérifier le respect de spécifications pré-établies par le client.



A cet égard, et dans le cadre de validation des méthodes d'analyse utilisées au sein du service laboratoire central, nous avons conçu de traiter comme sujet la validation du dosage de la silice dans l'acide phosphorique 30% par spectroscopie d'absorption atomique à flamme.

Ce manuscrit sera composé de deux chapitres :

Le premier chapitre intitulé « Présentation de l'entreprise » où sera présenté le groupe OCP et le lieu de mon stage.

Le deuxième chapitre intitulé « validation du dosage de la silice par absorption atomique » dans lequel seront discutées les différentes étapes de la validation de la linéarité à la fidélité en passant par la sensibilité et la sélectivité.

CHAPITRE 1:

PRESENTATION DU LIEU DE STAGE

I. présentation du groupe OCP :

Le Groupe Office Chérifien des Phosphates joue un rôle important sur le plan économique et social du pays. Il détient le monopole de la recherche, de l'exploitation, de la valorisation et de la commercialisation du phosphate et de ses dérivés.

Le sous-sol marocain renferme les plus importants gisements de la planète : trois quarts des réserves mondiales, 98% dans le centre du pays et 2% dans le sud.

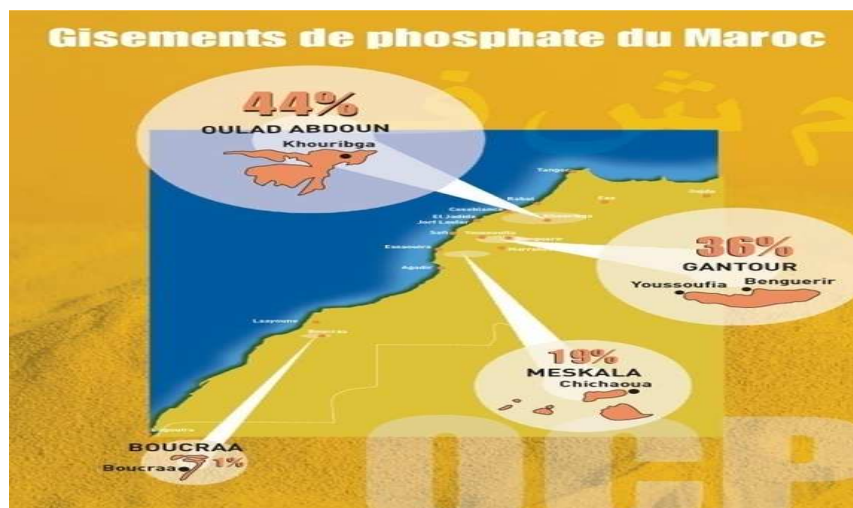
Leur situation géographique et la diversité de leurs qualités marchandes confèrent naturellement au royaume du Maroc une place particulière dans le commerce international du phosphate.

Vu l'effectif du personnel qu'il emploie (28.000 agents environ, dont 710 ingénieurs et assimilés), les retombées économiques de ses investissements sur l'environnement social sont importantes.

Le phosphate brut est extrait des mines souterraines et des chantiers à ciel ouvert (découvertes). Le minerai est ensuite épierré et criblé et parfois lavé, avant d'être séché pour la transformation.

1. Quatre sites d'exploitation :

- ✓ Oulad Abdoun (Khouribga)
- ✓ Gantour (Youssoufia et Benguerir)
- ✓ Meskala (Chichaoua)
- ✓ Boucraâ



Les sites d'exploitation du phosphate

2. Deux sites de transformation chimique :

- ✓ Safi
- ✓ Jorf Lasfar

Le minerai est exploité tel quel est ou livré aux industries chimiques du Groupe à Jorf Lasfar ou à Safi pour être transformé en produits dérivés commercialisables : Acide phosphorique de base, Acide phosphorique purifié et les Engrais solides.

3. Quatre ports desservant les centres de production :

- ✓ **Casablanca** : pour le phosphate brut en provenance de Khouribga.
- ✓ **Jorf Lasfar** : pour le phosphate en provenance de Khouribga et les produits dérivés fabriqués à Jorf Lasfar.
- ✓ **Safi** : pour le phosphate en provenance de Youssoufia et les produits dérivés fabriqués à Safi.
- ✓ **Laâyoune** : pour le phosphate en provenance de Boucraâ.

La multiplicité des ports d'embarquement apporte une souplesse et une sécurité d'approvisionnement pour les clients. Elle constitue un atout supplémentaire pour la satisfaction de leurs besoins.

II. Présentation du pôle chimique de safi:

Depuis plus de trois décennies, la part des produits dérivés dans le commerce international des phosphates se développe continuellement au détriment de celle du minerai brut. Cette évolution structurelle associée à la volonté d'une valorisation locale, plus importante et plus diversifiée, a conduit à la mise en place d'une industrie de transformation chimique de grande envergure.

Ainsi, après une première expérience à Safi avec la mise en service en 1965 de l'usine Maroc Chimie, de l'effort a été menée depuis le début des années 70, aboutissant progressivement à la construction des usines Maroc Phosphore I et II dans la même ville.

Le dit complexe est situé au sud ouest à 9 Km de la ville de Safi. Cet emplacement est justifié pour deux raisons :

- ✓ La présence d'une voie ferrée permettant l'approvisionnement en phosphate brut à partir de Youssoufia et Benguerir ainsi qu'un ligne ferroviaire avec le port de Safi.
- ✓ L'utilisation de l'eau de mer.

Cet ensemble chimique comprend :

1. Direction production (CIS/P) qui se compose de :

- ✓ Division Maroc chimie (**CIS/PC**) : production d'acide phosphorique et d'engrais TSP.
- ✓ Division Maroc phosphore 1 (**CIS/PP**) : production d'acide phosphorique.
- ✓ Division Maroc Phosphore 2 (**CIS/PM**) : production d'acide phosphorique.

- ✓ Division infrastructure Safi (CIS/PI) : manutention, stockage des matières premières et des produits finis.

2. Direction logistiques et améliorations (CIS/L).

3. Un ensemble de divisions et de départements dont le département programmation et contrôle produits (CIS/CP).

III. Service laboratoire central :

Le Service Laboratoire Central est rattaché au département Programmation et Contrôle Produits.

La gestion du service est assurée conformément par le responsable du Laboratoire Central (CIS/CP/L).

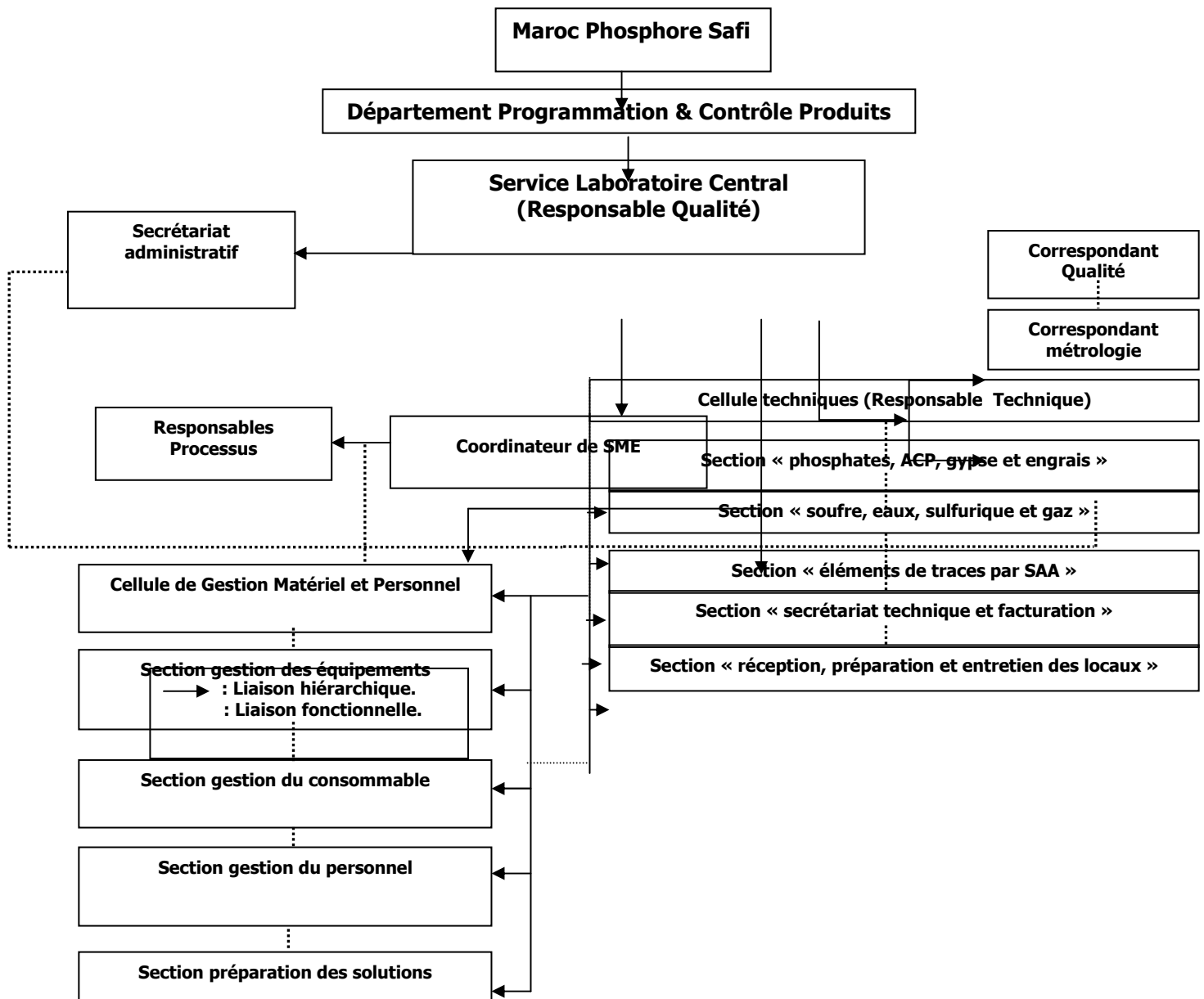
1. Missions du laboratoire :

Le laboratoire exerce un contrôle journalier de toutes les installations pour assurer leurs bonnes marches. Il effectue toutes sortes d'analyses sur divers échantillons à savoir :

- ✓ Contrôle des matières premières (phosphate et soufre....).
- ✓ Contrôle des eaux de la T.E.D (traitement d'eau douce) et celle des chaudières.
- ✓ Analyse des produits intermédiaires et les produits finis.
- ✓ Evaluation des rejets solides, liquides et gazeux.

2. Organisation du Laboratoire Central de CIS :

L'organigramme ci-dessous résume l'organisation du Laboratoire Central.



CHAPITRE 2:
validation du dosage de la silice
par spectroscopie d'absorption atomique à flamme

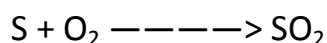
Partie théorique

I. Production de l'acide phosphorique :

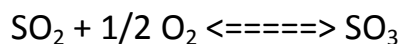
1. Fabrication de l'acide sulfurique :

La fabrication de l'acide sulfurique est réalisée en 3 étapes :

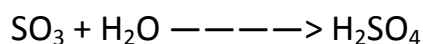
La combustion consiste à brûler du soufre dans un four pour former l'anhydride sulfureux (SO₂)



La conversion consiste à combiner l'anhydride sulfureux à l'oxygène dans un convertisseur pour produire de l'anhydride sulfurique (SO₃).



L'absorption 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 (H₂SO₄).



Ces réactions sont exothermiques, ce qui nécessite un circuit énergétique pour ramener les températures à des valeurs maximisant les rendements des transformations précédentes et permettant la production de vapeur.

2. Fabrication de l'acide phosphorique :

Le procédé de fabrication de l'acide phosphorique utilisé est par voie humide. L'acide est obtenu par attaque directe du phosphate minéral par un acide fort (acide sulfurique).

Il est largement utilisé dans le monde car il donne un acide ayant un faible prix de revient.

Les principaux procédés par voie humide ont pour nom : Rhône-Poulenc, Prayon, Nissan. Les principales phases du procédé comprennent:

a. Le broyage :

Le broyage du phosphate brut a pour but d'augmenter la surface d'attaque du minerai par l'acide sulfurique.

Les unités de broyage sont composées principalement d'un broyeur, de cribles et de transporteurs (à godets ou à bandes).

b. 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 P₂O₅) en milieux aqueux. Le mélange donne une bouillie. La filtration de cette bouillie consiste à séparer l'acide phosphorique 29 % P₂O₅ du phosphogypse via un filtre rotatif. Le produit est ensuite stocké dans des bacs de décantation.

c. Concentration :

L'acide n'est pas utilisable pour la fabrication de certains engrais, car une concentration en P₂O₅ plus élevée est nécessaire pour la fabrication de ces engrais.

La fonction de la concentration par évaporation de l'acide phosphorique est donc d'évaporer l'eau excédentaire.

II. Etude descriptive sur la silice :

1. présentation :

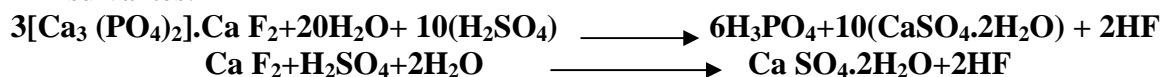
Le silicium est un élément chimique de la famille des cristallogènes, de symbole Si et de numéro atomique 14.

C'est l'élément le plus abondant dans la croûte terrestre après l'oxygène, soit 25,7 % de sa masse. Il n'existe pas à l'état libre, mais sous forme de composés : sous forme de dioxyde de silicium (SiO₂), la silice (dans le sable, le quartz, la cristobalite, etc.), ou d'autres silicates (dans les feldspaths, la kaolinite...).

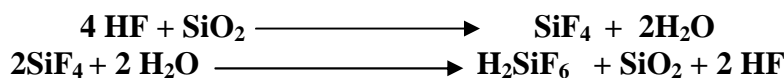
Il est utilisé depuis très longtemps sous forme d'oxyde de silicium amorphe (silice ou SiO₂) comme composant essentiel du verre. Il a depuis le milieu XX^{ème} siècle de nouveaux usages en électronique (transistor), pour la production de matériaux tels que les silicones ou, pour fabriquer des panneaux solaires photovoltaïques.

2. Effet de la silice sur les procédés de production d'ACP:

Pendant la réaction d'attaque des phosphates, l'acide sulfurique (H₂SO₄) et l'acide phosphorique (H₃PO₄) réagissent avec le fluorure de calcium suivant les réactions suivantes:



L'acide fluorhydrique réagit avec la silice contenue dans le phosphate pour donner du SiF₄ qui avec de l'eau donne lieu à la formation d'acide fluosilicique H₂SiF₆ et de silice.

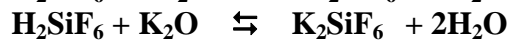
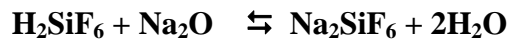


→ **H₂SiF₆ a pour effet**

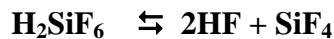
- + Diminution du taux de solide et la teneur en CaO des acides produits
- + Amélioration du rendement chimique par diminution des pertes P₂O₅ soluble – eau
- + Amélioration de la cristallisation

La silice réagit avec HF. La proportion de HF participant à cette réaction dépend de la teneur en silice du phosphate. Par conséquent :

La phase vapeur contient du SiF₄ et du HF en quantité variable dépendant de la nature du phosphate et de la réactivité de la silice et la phase liquide contient de l'acide fluosilicique ainsi que fluosilicates de sodium et de potassium qui précipitent dès que la saturation est dépassée.



En cas de défaut de Na₂O ou de K₂O dans le phosphate, le H₂SiF₆ se décompose suivant la réaction :



Donc pour avoir une conversion totale de HF en H₂SiF₆ il faut :

$$\%(\text{SiO}_2) / \%F = M(\text{SiO}_2) / 6 M (F)$$

$$\%(\text{SiO}_2) / \%F = \text{masse molaire SiO}_2 / 6 * \text{masse molaire du fluor}$$

$$\%(\text{SiO}_2) / \%F = 60 / 6 \times 19$$

$$\%(\text{SiO}_2) / \%F = 0,527$$

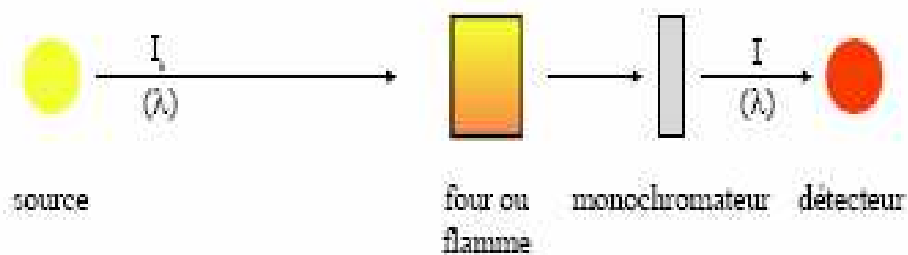
Si le rapport %SiO₂ / %F > 0,53 , le fluor (F) peut être considéré totalement sous forme de H₂SiF₆ et si le rapport %SiO₂ / %F < 0,53 , il est recommandé de faire des ajouts de SiO₂ ,sinon le fluor se dégage sous forme de HF et peut provoquer une corrosion importante des équipements surtout si le taux d'alumine est faible.

III. la spectroscopie d'absorption atomique.

1. principe :

Dans son principe, la spectroscopie d'absorption atomique consiste à vaporiser l'échantillon liquide et à le chauffer à l'aide d'une flamme ou d'un four. En mode flamme, l'équipement peut être utilisé en spectrométrie d'absorption et d'émission. La flamme est dirigée vers une lumière émise par une lampe appropriée émettant les longueurs d'onde caractéristiques de l'élément recherché.

En traversant la flamme, les ondes lumineuses - dont les longueurs d'onde correspondent à l'élément dosé - sont absorbées par les ions excités présents dans la flamme. L'absorption est mesurée à l'aide d'un prisme dispersif et d'une cellule photoélectrique : elle est directement proportionnelle à la concentration de l'élément. Lorsque les atomes d'un élément ont été excités, leur retour à l'état fondamental s'accompagne de l'émission de lumière d'une fréquence F bien définie et propre à cet élément. Le même élément dispersé dans une flamme possède la propriété d'absorber tout rayonnement de même fréquence F. Il en résulte une absorption du rayonnement incident lié à la concentration de l'élément considéré.



2. La loi d'absorption en absorption atomique :

L'intensité de l'absorption dépend directement du nombre de particules absorbant la lumière selon la loi de Beer Lambert selon laquelle l'absorbance est proportionnelle au coefficient d'absorption spécifique ϵ , au trajet optique l et à la concentration c .

$$A = \epsilon lc$$

$$\text{où } A = \log I_0/I.$$

I = intensité après absorption par les atomes

I_0 = intensité initiale de la source lumineuse.

Cependant en pratique, cette relation n'est pas toujours vérifiée. On n'obtient pas toujours une droite d'étalonnage. C'est le cas si la concentration devient trop élevée. La gamme de dosage est le domaine dans lequel la droite d'étalonnage est pratiquement une droite. Il est limité pour les faibles concentrations par la limite de détection et pour les fortes concentrations par l'erreur sur la fidélité : à une très forte variation de la concentration correspond une faible variation de l'absorbance. La gamme de dosage est généralement donnée par le constructeur. Elle dépend de la raie de dosage utilisée.

3. Perturbations :

Un certain nombre de phénomènes peuvent entacher d'erreurs les résultats obtenus. On leur a donné le nom général de perturbations (ou interférences ou interactions).

On peut les classer en perturbations spectrales, physiques, chimiques, d'absorption non spécifique :

les perturbations spectrales : une raie d'absorption d'un composant de la matrice coïncide avec la raie d'émission de résonance de la source.

les perturbations physiques : il s'agit essentiellement des phénomènes de viscosité et de tension superficielle. Une faible viscosité et une faible tension superficielle conduiront pour une même concentration à des valeurs de l'absorbance plus élevées.

les perturbations chimiques : les atomes présents dans la flamme n'absorbent que s'ils sont à l'état fondamental. S'ils sont excités ou ionisés ils n'absorberont pas. Par ailleurs s'ils forment avec les atomes et radicaux présents dans la flamme des oxydes, hydroxydes, des hydrures, ils ne contribueront pas à l'absorption.

les perturbations d'absorption non spécifiques : elles sont dues à la présence dans la flamme de molécules qui absorbent l'énergie de la lampe à cathode creuse. Cette absorption moléculaire s'ajoute à l'absorption atomique et donne une réponse par excès.

4. Appareillage :

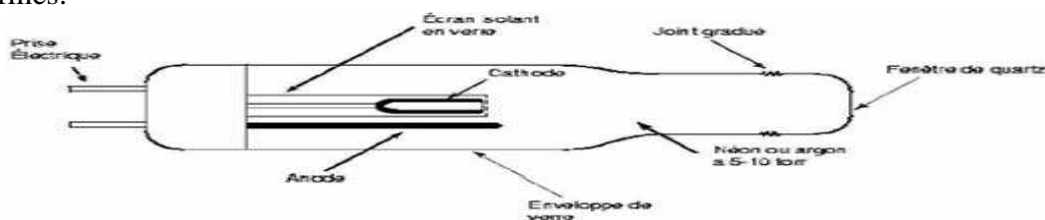
Le dispositif expérimental utilisé en absorption atomique se compose d'une source, la lampe à cathode creuse, d'un brûleur et un nébuliseur, d'un monochromateur et d'un détecteur relié à un amplificateur et un dispositif d'acquisition.

a. La lampe à cathode creuse:

La lampe à cathode creuse est constituée par une enveloppe de verre scellée et pourvue d'une fenêtre en verre ou en quartz contenant une cathode creuse cylindrique et une anode. La cathode est constituée de l'élément que l'on veut doser. Un vide poussé est réalisé à l'intérieur de l'ampoule qui est ensuite remplie d'un gaz rare (argon ou néon) sous une pression de quelques mm de Hg.

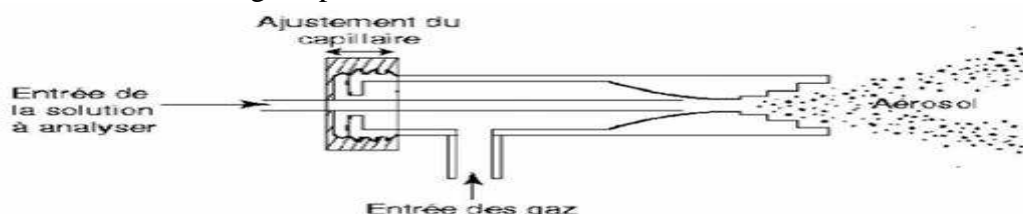
Lorsqu'on applique une différence de potentiel de quelques centaines de volts entre les deux électrodes, une décharge s'établit. Le gaz rare est alors ionisé et ces ions bombardent alors la cathode, arrachant des atomes à celle-ci. Ces atomes sont donc libres et sont excités par chocs : il y a émission atomique de l'élément constituant la cathode creuse.

La particularité du rayonnement ainsi émis est qu'il est constitué de raies très intenses et très fines.



b. Le nébuliseur:

L'échantillon à analyser est en solution. Celle-ci est aspirée au moyen d'un capillaire par le nébuliseur. A l'orifice du nébuliseur, du fait de l'éjection d'un gaz à grande vitesse, il se crée une dépression. La solution d'analyse est alors aspirée dans le capillaire et à la sortie, elle est pulvérisée en un aérosol constitué de fines gouttelettes. Cet aérosol pénètre alors dans la chambre de nébulisation dont le rôle est de faire éclater les gouttelettes et d'éliminer les plus grosses. Ce brouillard homogène pénètre alors dans le brûleur.



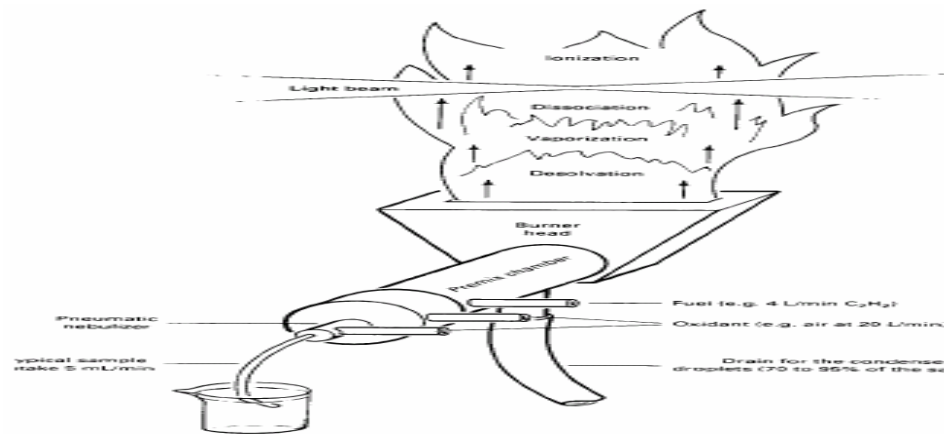
c. La flamme - atomisation:

L'aérosol pénètre dans le brûleur puis dans la flamme. Au bout d'un certain parcours au seuil de la flamme, le solvant de la gouttelette est éliminé, il reste les sels ou particules solides qui sont alors fondus, vaporisés puis atomisés.

La flamme air/acétylène est la plus répandue et permet de réaliser le dosage de nombreux éléments. Sa température est de 2500°C environ.

La flamme N₂O/acétylène (protoxyde d'azote) est utilisée pour certains éléments qui forment des oxydes réfractaires particulièrement solides et ne sont pas atomisés par la flamme air/acétylène.

A la place d'une flamme, on peut également utiliser un four cylindrique en graphite pour atomiser l'échantillon.



IV. Présentation de la validation d'une méthode d'analyse :

Selon la norme ISO/CEI 17025 :

La validation 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 »

C'est aussi une procédure permettant d'établir par des études expérimentales, que les critères de performances de la méthode satisfaisant aux exigences prévues par les applications analytiques de la méthode.

Pour valider une méthode d'analyse, on doit appliquer un ensemble de notions, de tests statistiques et de critères qui sont cités ci-dessus.

1. Notions statistiques:

a. La moyenne :

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

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

b. L'étendue :

L'étendue, ou l'amplitude d'une série de mesure est égale à la différence entre la plus grande et la plus petite valeur.

$$R = X_{max} - X_{min}$$

c. La Variance:

La variance est la dispersion des valeurs X_i autour de leur moyenne. Elle est obtenue en calculant la variance.

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

d. Ecart type :

L'écart type de l'échantillon, qui est une mesure de précision est égale à la racine carrée de la variance.

e. Le coefficient de variation :

Il permet d'apprécier la représentativité arithmétique par rapport à l'ensemble des donnés.

$$C.V = \frac{\sigma}{\bar{X}} \times 100$$

f. Corrélation linéaire :

Le coefficient de corrélation représente l'ajustement des points à la droite et mesure la dépendance linéaire des variables (X, Y) de chaque paire et donne le signe de la pente de régression.

$$r = \frac{\sum_n xy - (\sum x)(\sum y)}{\sqrt{[\sum_n xi^2 - (\sum xi)^2] \times [\sum_n yi^2 - (\sum yi)^2]}}$$

2. Tests statistiques:

Comparaison de la précision des mesures:

C'est un test d'égalité de deux variances.

a. Intérêt de la comparaison de deux variances :

L'utilité de la comparaison des moyennes c'est de vérifier l'homogénéité des variances.

Pour comparer la précision de deux méthodes ou de deux séries de mesures, nous disposons de deux séries, de n_1 et n_2 mesures, extraites de deux populations à distribution normale. D'après les écart-types estimées S_1 et S_2 , peut on admettre l'hypothèse que les variances des σ_1 et σ_2 des populations sont égaux.

b. Méthode de comparaison:

- **test de fisher.**

On calculera d'abord les deux écart-types S_1 et S_2 , puis on basera le test sur le rapport F avec la plus grande variance au numérateur. D'où la règle générale :

$$F = \frac{S_1^2}{S_2^2}$$

Ce rapport est comparé à la valeur critique F_{th} de Fisher donnée par la table (table F : voir annexes) à l'intersection de la colonne (n_1-1) et la ligne (n_2-1)

- ↳ Si $F < F_{th}$, les deux variances ne diffèrent pas significativement.
- ↳ Si $F \geq F_{th}$, les deux variances diffèrent significativement.

- **Test de Cochran :**

Le test de Cochran permet de vérifier (à un risque α choisi) l'homogénéité des variances des valeurs individuelles, c'est-à-dire de vérifier que ces variances sont peu différentes entre elles.

Le test de Cochran consiste à comparer le critère de Cochran de ces variances avec celui lu sur la table correspondante à un risque α .

Soit un ensemble de p variances S_i^2 , toutes calculées à partir du même nombre n de résultats de réplique, le critère de Cochran est :

$$C = \frac{s_{max}^2}{\sum_{i=1}^p s_i^2}$$

Le test de Cochran correspond à vérifier l'inégalité suivante :

$$C < C(\alpha, n, p)$$

$C(\alpha, n, p)$ est lu sur la table de Cochran en fonction du risque $\alpha = 5\%$ du nombre de répétitions (n) et du nombre de groupe p .

3. Critères de validation d'une méthode d'analyse:

a. Le domaine d'application:

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

b. Linéarité :

La linéarité est l'aptitude que présente une méthode à donner, dans la gamme de mesure retenue, des résultats proportionnels à la concentration du composé recherché. Cette proportionnalité peut être directe ou obtenue après application d'une formule mathématique définie à priori.

c. Sensibilité:

A une concentration donnée, la sensibilité est le rapport entre la variation de la grandeur mesurée (Δx) et la variation correspondante de la concentration en élément à doser (Δc).

d. Limite de détection :

C'est la concentration en l'élément à doser pour laquelle l'intensité ou l'absorbance présente une valeur égale à 3 fois celle de l'écart-type d'une suite de valeurs observées sur une solution, dont la concentration est nettement supérieure à la valeur détectable, mais proche des valeurs d'intensité ou d'absorbance de la solution d'essai à blanc.

e. Limite de quantification :

La plus basse concentration d'analyte qui peut être déterminée avec un niveau acceptable d'exactitude et de précision.

f. Spécificité :

C'est l'aptitude d'une méthode d'analyse de convenir exclusivement à la caractéristique ou l'analyte, avec la garantie que le résultat de l'analyse ne provient que de l'analyte.

g. Robustesse:

C'est la capacité d'une méthode à fournir des résultats constants dans des conditions changeantes.

Les cartes de contrôle permettent de suivre la stabilité de la méthode au cours du temps.

h. Justesse :

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

i. Fidélité :

La fidélité décrit l'écart aléatoire de valeurs par rapport à une valeur moyenne. Elle représente l'écart-type d'une série de données. Il faut impérativement veiller à ce que toutes les étapes importantes de la méthode d'essai soient prises en compte car chaque étape contribue à la fidélité.

Elle se subdivise en répétabilité et reproductibilité :

✓ **Répétabilité :**

C'est l'étroitesse de l'accord entre les résultats d'analyse indépendants entre eux obtenus avec la méthode considérée, dans le même laboratoire, avec le même opérateur utilisant le même matériel, dans un court intervalle de temps.

✓ **Reproductibilité**

C'est l'étroitesse de l'accord entre les résultats d'essais, indépendants entre eux, obtenus dans des conditions de reproductibilité, dans le même laboratoire, avec le même opérateur ou des opérateurs différents utilisant des courbes de calibration différentes, à des jours différents.

partie pratique

I. Dosage de la silice par spectroscopie d'absorption atomique :

1. Principe :

Mise en solution de l'échantillon par attaque d'acide chlorhydrique. La teneur en silicium est mesurée par spectrophotométrie d'absorption atomique, dans une flamme protoxyde d'azote -acétylène à une longueur d'onde de 251.6 nm.

2. domaine d'application :

La méthode est applicable à l'acide phosphorique 30% dont la teneur en Si est supérieure à 9,64 mg/l.

3. Appareillage :

- ✚ Spectrophotomètre d'absorption atomique.
- ✚ Balance de précision à 0.1 mg près.
- ✚ Bêchers en plastique.
- ✚ Fioles de 100 ml en polyéthylène.
- ✚ Fioles de 250 ml en polyéthylène.

4. Réactifs :

- ✚ Solution d'acide chlorhydrique :HCl 30 %.
- ✚ Solution d'acide chlorhydrique :HCl 10 %.
- ✚ Solution mère SM_0 1g/l de Si préparée à partir du titrisol.
- ✚ Solution fille SM_1 à 500 mg/l de Si.

5. Préparation des échantillons :

Peser environ 2.5 g de l'acide phosphorique 30% dans un bécher en plastique y ajouter :

- ✚ 25 ml d'acide chlorhydrique.
- ✚ 5 ml d'eau distillée.

Attaque à froid pendant 30 minutes; transverser dans une fiole de 100 ml; ajouter 5 ml d'acide phosphorique H_3PO_4 74% , puis jauger et homogénéiser.

6. Préparation des étalons :

Préparer 5 solutions étalons comme suit:

	T ₀	T ₁	T ₂	T ₃	T ₄	T ₅
ETALONS						
REACTIFS (ML)						
SOLUTION FILLE SM ₁	0	2	4	6	8	10
SOLUTION HCL 10%	5	5	5	5	5	5
SOLUTION H ₃ PO ₄	5	5	5	5	5	5
ENFIOLAGE	100	100	100	100	100	100
CONCENTRATION EN SI (MG/L)	0	10	20	30	40	50

7. Expression des résultats:

On a $n(\text{SiO}_2) = n(\text{Si})$

D'où $m(\text{SiO}_2) = \frac{M(\text{SiO}_2) \times m(\text{Si})}{M(\text{Si})}$

Et on a $m(\text{Si}) = C_m \times V$

Alors :

$$\%(\text{SiO}_2) = \frac{M(\text{SiO}_2) \times m(\text{Si})}{M(\text{Si}) \times PE} \times 100$$

$$\%(\text{SiO}_2) = \frac{C_m}{PE} \times V \times 2.14 \times 10^{-4}$$

C_m : concentration massique en Si en mg/l.

V : volume d'enfilage 100 ml.

PE : prise d'essai en g.

II. Validation du dosage de la silice par spectroscopie d'absorption atomique à flamme :

1. Objet :

Le présent document a pour objet de présenter les résultats de validation de la méthode d'analyse de l'élément silice par absorption atomique à flamme.

2. Principe :

Mise en solution de l'échantillon par attaque d'acide chlorhydrique. La teneur en silicium est mesurée par spectroscopie d'absorption atomique, dans une flamme protoxyde d'azote acétylène, à une longueur d'onde de 251,6 nm.

3. la linéarité :

Le test de linéarité permet de vérifier dans tout le domaine choisi:

- La linéarité entre la réponse et les concentrations ;
- La régression et l'erreur de modèle

a. linéarité : concentrations, absorbances et coefficients de corrélations :

Concentrations des Etalons (mg/l)	10	20	30	40	50	Coefficient de corrélation
	0,0430	0,0820	0,1220	0,1600	0,1990	1,0000
	0,0410	0,0790	0,1170	0,1560	0,1910	0,9999
	0,0390	0,0750	0,1140	0,1490	0,1830	0,9998
	0,0370	0,0730	0,1090	0,1400	0,1770	0,9995
	0,0360	0,0680	0,1050	0,1360	0,1680	0,9995
	0,0390	0,0780	0,1080	0,1380	0,1600	0,9959
	0,0392	0,0758	0,1125	0,1465	0,1797	0,9997

On calcule le coefficient de corrélation :

$$r = \frac{\sum (x - \bar{x})(y - \bar{y})}{\sqrt{\sum (x - \bar{x})^2 \sum (y - \bar{y})^2}}$$

$$\boxed{r = 0.9997}$$

↳ Interprétation

D'après les valeurs des coefficients de corrélation qui sont très proches de 1, on confirme qu'il existe une relation linéaire significative entre deux caractères quantitatifs connus : l'absorbance et la concentration.

b. Tests de vérification de la régression et de l'erreur du modèle choisi :

↳ Organisation des essais :

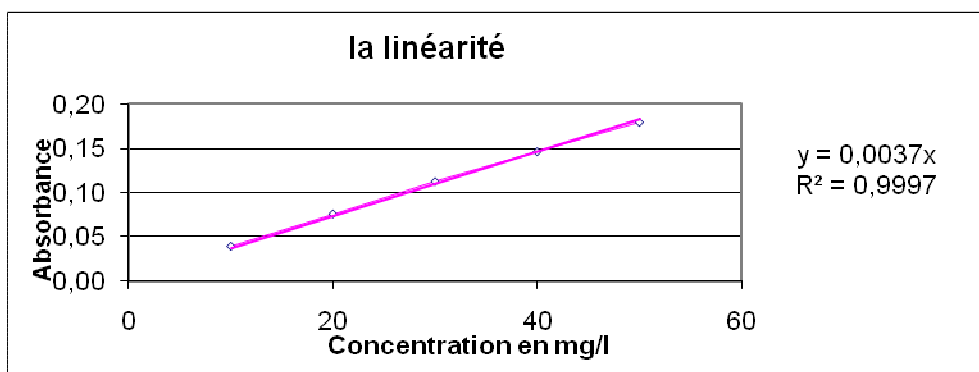
Pour réaliser ce plan, on a choisi $p = 5$ niveaux de grandeur situés dans le domaine de linéarité supposé. Pour chaque niveau de la grandeur, on a préparé 6 solutions étalons à partir d'un étalon de concentration définie et on a mesuré la valeur d'information (Absorbance) avec n répétitions = 6.

Les données expérimentales, exprimées en absorbance, sont regroupées dans le tableau ci-dessous :

Niveau	Absorbance					
0.043	0.0410	0,039	0.037	0,036	0,039	
0.015	0.014	0.014	0.013	0.016	0.021	
0.03	0.03	0.029	0.033	0.042	0.032	
0.047	0.046	0.045	0.042	0.05	0.061	
0.062	0.06	0.061	0.059	0.067	0.08	

↳ **Présentation des Résultats :**

le graphe suivant représente la droite d'étalonnage du test de linéarité



Le tableau suivant regroupe les résultats des tests de la régression et de l'erreur de modèle:

Linéarité	Valeur observé	Valeur critique	conclusion
	974,287	7,77	Acceptable
	0,185	4,68	Acceptable

↳ **Interprétation des Résultats :**

- ✚ le rapport F1 (valeur observée) est supérieur aux valeurs critiques correspondantes
- ✚ le rapport Fnl (valeur observée) est inférieur aux valeurs critiques correspondantes

Donc, le domaine de la linéarité choisi est validé.

4. la limite de détection (L.D) :

La limite de détection est déterminée à partir des résultats obtenus du test de linéarité qui ont permis de calculer les paramètres de la fonction d'étalonnage b_0 , b_1 et $s(b_0)$:

Avec b_1 : pente de la droite d'étalonnage.

b_0 : ordonnée à l'origine.

$S(b_0)$: écart type sur l'ordonnée à l'origine.

Calcul de la limite de détection LD, en grandeur, selon l'équation :

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

$$LD = (3 * 0.00357) / 0.0037$$

Limite de détection (mg/l) = 2.89

5. la limite de quantification (L.Q) :

[Tapez le titre du document]

Calcul de la limite de quantification LQ, en grandeur, selon l'équation :

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

$$LQ = (10 * 0.00357) / 0.0037$$

Limite de Quantification (mg /l) = 9.64

ie :

L'objectif est de vérifier que la limite de quantification choisie est acceptable. Le tableau suivant regroupe les résultats de la vérification.

Essais	Concentration(mg/l)
	9.902
	9.696
	9.536
	9.517
	9.439
	10.195
	9.345
	9.583
	9.604
	9.798
Moyenne	9.662
	0.249
	2.58

	Valeur obtenue	Valeur critique	Conclusion
Critère de justesse	4	10	LQ juste
Critère de fidélité	2.58	20	La valeur 0 n'est pas acceptable comme LQ
LQ choisie	10		LQ acceptable

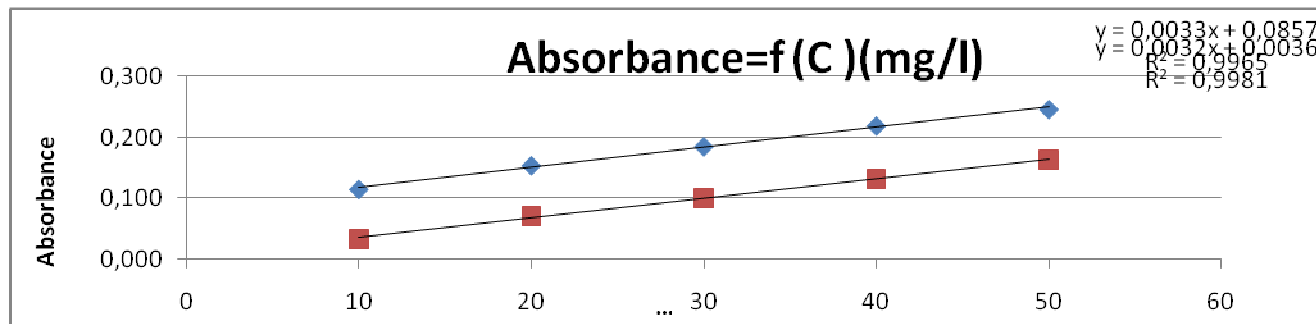
6. Domaine d'application :

La méthode est applicable à l'acide phosphorique 30% dont la teneur en Si est supérieure à 9,64 mg/l.

7. Sélectivité/spécificité :

Pour vérifier la sélectivité, on a effectué des ajouts dosés sur une série des étalons qui couvre le domaine d'application de la méthode. Les données sont rassemblées sur le tableau suivant :

Essais	Absorbance sans ajouts	Concentration	Absorbance après ajouts
	0.115	10	0.033
	0.154	20	0,071
	0,185	30	0,100
	0.219	40	0,131
	0.246	50	0,163



D'après le tracé des deux courbes d'étalonnage, on constate que les pentes des deux courbes sont égales ($a=0.0033$) d'où les droites sont parallèles.

↳ **interprétation :**

Le tracé des courbes d'étalonnages de la méthode des ajouts dosés permet de juger que la méthode de la silice dans l'acide phosphorique est sélective et spécifique.

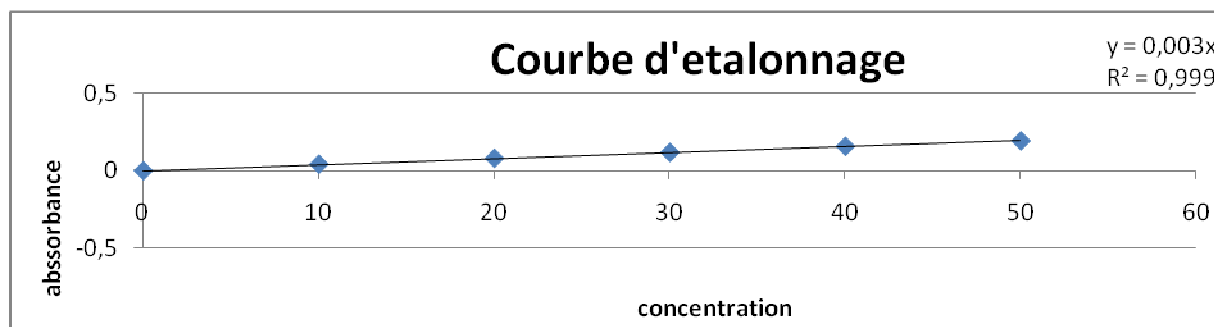
8. la sensibilité :

La sensibilité est le rapport de la variation de la valeur d'information de la méthode d'analyse à la variation de la grandeur (concentration) en analyte.

a. Calcule à partir de la méthode de pente par les moindres carrées :

Concentrations des étalons	Absorbance	xm	(xi - xm) ²	ym	(yi-ym)	(xi - xm)*(yi-ym)
	-0,001	25	625	0,0972	-0,0982	2,4542
	0,041	25	225	0,0972	-0,0562	0,8425
	0,079	25	25	0,0972	-0,0182	0,0908
	0,117	25	25	0,0972	0,0198	0,0992
	0,156	25	225	0,0972	0,0588	0,8825
	0,191	25	625	0,0972	0,0938	2,3458
			1750		0,0000	6,7150

b. Calcule à ge :



Les deux modes de calcul ilité de $\approx 0,004\text{mg}^{-1}.\text{l}$

9. Tests de fidélité :

a. La Répétabilité :

Les résultats des essais pour vérifier la Répétabilité sur les échantillons d'acide phosphorique 30%.

Essais	%SiO2
--------	-------

	0,290
	0,297
	0,29
	0,299
	0,291
	0,285
	0,282
	0,286
	0,290
	0,280
	0,289
	0,299
	0,280
	0,006
	2,0825
	0,0170
	0,3082
	0,2697
	Répetabilité prouvée

↪ **Interprétation:**

D'après le tableau ci-dessus on constate que les valeurs maximales et minimales de l'échantillon entre dans le domaine de tolérance de répétabilité qui est [0.27-0.3].

test cochran :

Echantillon	Répétitions			Effectif ni	Moyenne xi	Variance Variance
	1	2	3			
	0,106	0,106	0,108	3	0,107	0
	0,108	0,103	0,104	3	0,105	$7 \cdot 10^{-6}$
	0,101	0,104	0,103	3	0,103	$2,33 \cdot 10^{-6}$
	0,101	0,107	0,110	3	0,106	$2,1 \cdot 10^{-6}$
	0,103	0,104	0,102	3	0,103	$1 \cdot 10^{-6}$
	0,099	0,101	0,101	3	0,100	$1,33 \cdot 10^{-6}$
	0,099	0,100	0,100	3	0,100	$3,33 \cdot 10^{-6}$
	0,100	0,102	0,103	3	0,102	$2,33 \cdot 10^{-6}$
	0,100	0,105	0,102	3	0,102	$6,33 \cdot 10^{-6}$
	0,097	0,098	0,101	3	0,099	$4,33 \cdot 10^{-6}$
				$4,73 \cdot 10^{-5}$		
				$2,1 \cdot 10^{-5}$		
				0,444		
				0,536		
				Répetabilité constante		

↪ **Interprétation:**

D'après le tableau ci-dessus on constate que le coefficient de Cochran observé est inférieur à celui tabulé (voir annexe : table 3) . Par conséquent la répétabilité est prouvée.

b. La reproductibilité :

En effectuant 2 séries comptant 5 essais effectués dans des conditions de reproductibilité sur un échantillon d'acide phosphorique 30%, on a les résultats présentés ci-dessous :

Test de Fisher :

Essais	n1	n2
	%SiO ₂	%SiO ₂
1	0,311	0,278
2	0,274	0,276
3	0,279	0,29
4	0,284	0,286
5	0,283	0,324
	0,2862	0,2934
	0,014	0,019
	2,077.10⁻⁴	3,77.10⁻⁴
	5	5
	4	4
	5,506.10⁻¹	
	6,388	
	Méthode reproductible	

↪ **Interprétation:**

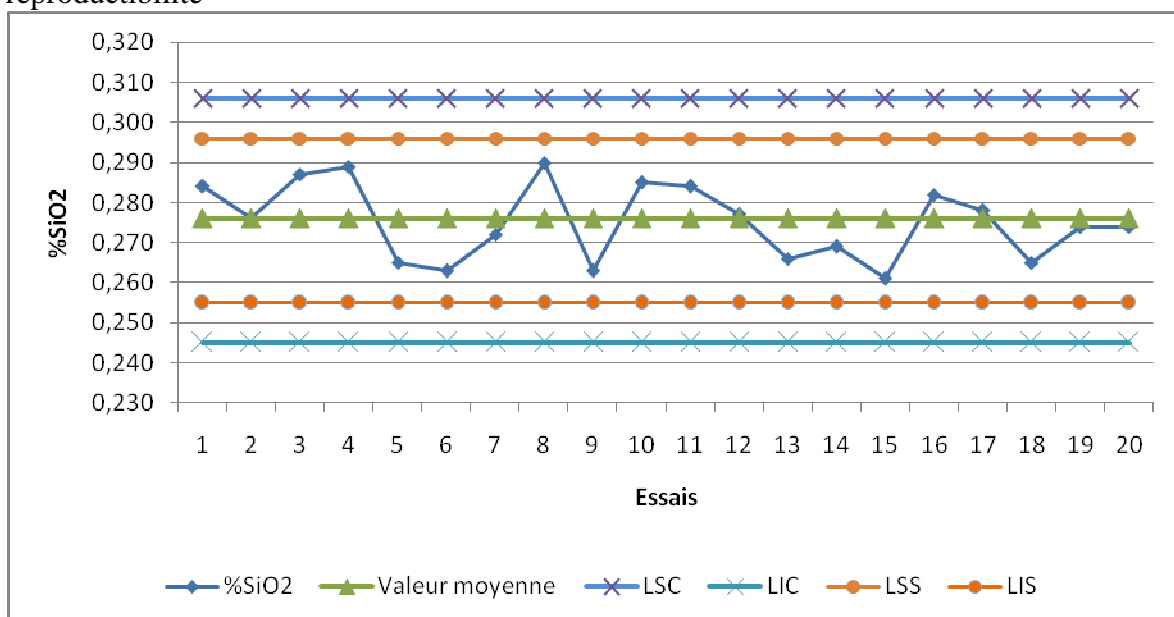
On constate que pour les 2 séries d'analyses la valeur observée F est inférieure à la valeur critique F_{th} correspondante, d'où la condition d'égalité des variances est vérifiée. Donc la méthode d'absorption atomique de la silice est reproductible.

10. Robustesse :

✓ Carte de contrôle :

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

On trace la carte de contrôle d'une série de 20 essais, effectuée dans des conditions de reproductibilité



Interprétation:

▪ **Points hors contrôle :**

On constate que tous les points sont inclus entre les deux limites de contrôles : absence de points hors limite.

▪ **Test de série :**

On note une absence de série de 5 points descendants ou ascendants.

▪ **Test de périodicité :**

On compte le nombre de points N d'intersection de la ligne de référence avec le graphique.

$$\text{On trouve } N=7 \iff N+1=8$$

On compte par la suite le nombre de points au-dessous et au-dessus de la moyenne ;

Le nombre de points au-dessous : 10

Le nombre de points au-dessus : 10

D'après l'annexe TABLE 1 :

On a $N(10, 10) = 6 \iff N+1 > N(G, P) \iff$ test positif.

Donc on déduit que la méthode d'analyse de la silice dans l'acide phosphorique par absorption atomique est stable, par conséquent elle est robuste.

Conclusion

Afin de vérifier et tester l'efficacité et la qualité des résultats de la méthode d'absorption atomiques à flamme pour le dosage de la silice dans l'acide phosphorique, on a effectué plusieurs tests de validation qui ont donnés comme résultats.

- ✓ Le domaine d'application est large.
- ✓ La linéarité ayant un coefficient de corrélation de l'ordre de 0,9997.
- ✓ La sensibilité est importante.
- ✓ La limite de détection et de quantification est très faible.
- ✓ La Répétabilité est acceptable.
- ✓ La reproductibilité est prouvée.
- ✓ la carte de contrôle permet de juger que la méthode est stable.

Enfinement. J'ai pu conclure que cette méthode est apte pour l'analyse de la silice. Donc la conformité aux exigences des normes du management de la qualité, au sein du laboratoire, est garantie.

Annexe

Table 1:

Valeurs critiques pour un nombre de fois où la fluctuation coupe la ligne
(Teste de cycle)

La probabilité d'un nombre égal ou plus petit de points qui se situent de chaque coté de la ligne central n'est pas plus grand que $\alpha=0,95$.

[Tapez le titre du document]

Compter le nombre de points au-dessus et en-dessous de la ligne centrale.
P est la plus petite de ces deux sommes et G la plus grande.

P	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
G															
6	3														
7	4	4													
8	4	4	5												
9	4	5	5	6											
10	5	5	6	6	6										
11	5	5	6	6	7	7									
12	5	6	6	7	7	8	8								
13	5	6	6	7	8	8	9	9							
14	5	6	7	7	8	8	9	9	10						
15	6	6	7	8	8	9	9	10	10	11					
16	6	6	7	8	8	9	10	10	11	11	11				
17	6	7	7	8	9	9	10	10	11	11	12	12			
18	6	7	8	8	9	10	10	11	11	12	12	13	13		
19	6	7	8	8	9	10	10	11	12	12	13	13	14	14	
20	6	7	8	9	9	10	11	11	12	12	13	13	14	15	15

TABLE 2

Fonction de répartition de la loi de Fisher

La loi de Fisher est présentée sur le tableau dans un test unilatéral pour le niveau de risque $\alpha = 0,01$ et correspond à la notation $F(v_1, v_2, 1 - \alpha)$ ou v_1 et v_2 sont les deux degrés de liberté.

$v_2 \backslash v_1$	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	12	15	20
1	161	199,5	215,7	224,6	230,2	234	236,8	239	240,5	241,9	243,9	245,9	248
2	18,5	19	19,16	19,25	19,3	19,33	19,35	19,4	19,38	19,4	19,41	19,43	19,45
3	10,1	9,55	9,28	9,12	9,01	8,94	8,89	8,85	8,81	8,79	8,74	8,7	8,66
4	7,71	6,94	6,59	6,39	6,26	6,16	6,09	6,04	6	5,96	5,91	5,86	5,8
5	6,61	5,79	5,41	5,19	5,05	4,95	4,88	4,82	4,77	4,74	4,68	4,62	4,56
6	5,99	5,14	4,76	4,53	4,39	4,28	4,21	4,15	4,1	4,06	4	3,94	3,87
7	5,59	4,74	4,35	4,12	3,97	3,87	3,79	3,73	3,68	3,64	3,57	3,51	3,44
8	5,32	4,46	4,07	3,84	3,69	3,58	3,5	3,44	3,39	3,35	3,28	3,22	3,15
9	5,12	4,26	3,86	3,63	3,48	3,37	3,29	3,23	3,18	3,14	3,07	3,01	2,94
10	4,96	4,1	3,71	3,48	3,33	3,22	3,14	3,07	3,02	2,98	2,91	2,85	2,77
11	4,84	3,98	3,59	3,36	3,2	3,09	3,01	2,95	2,9	2,85	2,79	2,72	2,65
12	4,75	3,89	3,49	3,26	3,11	3	2,91	2,85	2,8	2,75	2,69	2,62	2,54
13	4,67	3,81	3,41	3,18	3,03	2,92	2,83	2,77	2,71	2,67	2,6	2,53	2,46
14	4,6	3,74	3,34	3,11	2,96	2,85	2,76	2,7	2,65	2,6	2,53	2,46	2,39
15	4,54	3,68	3,29	3,06	2,9	2,79	2,71	2,64	2,59	2,54	2,48	2,4	2,33
16	4,49	3,63	3,24	3,01	2,85	2,74	2,66	2,59	2,54	2,49	2,42	2,35	2,28
17	4,45	3,59	3,2	2,96	2,81	2,7	2,61	2,55	2,49	2,45	2,38	2,31	2,23
18	4,41	3,55	3,16	2,93	2,77	2,66	2,58	2,51	2,46	2,41	2,34	2,27	2,19
19	4,38	3,52	3,13	2,9	2,74	2,63	2,54	2,48	2,42	2,38	2,31	2,23	2,16
20	4,35	3,49	3,1	2,87	2,71	2,6	2,51	2,45	2,39	2,35	2,28	2,2	2,12
21	4,32	3,47	3,07	2,84	2,68	2,57	2,49	2,42	2,37	2,32	2,25	2,18	2,1
22	4,3	3,44	3,05	2,82	2,66	2,55	2,46	2,4	2,34	2,3	2,23	2,15	2,07
23	4,28	3,42	3,03	2,8	2,64	2,53	2,44	2,37	2,32	2,27	2,2	2,13	2,05
24	4,26	3,4	3,01	2,78	2,62	2,51	2,42	2,36	2,3	2,25	2,18	2,11	2,03
25	4,24	3,39	2,99	2,76	2,6	2,49	2,4	2,34	2,28	2,24	2,16	2,09	2,01
26	4,23	3,37	2,98	2,74	2,59	2,47	2,39	2,32	2,27	2,22	2,15	2,07	1,99
27	4,21	3,35	2,96	2,73	2,57	2,46	2,37	2,31	2,25	2,2	2,13	2,06	1,97
28	4,2	3,34	2,95	2,71	2,56	2,45	2,36	2,29	2,24	2,19	2,12	2,04	1,96
29	4,18	3,33	2,93	2,7	2,55	2,43	2,35	2,28	2,22	2,18	2,1	2,03	1,94
30	4,17	3,32	2,92	2,69	2,53	2,42	2,33	2,27	2,21	2,16	2,09	2,01	1,93
40	4,08	3,23	2,84	2,61	2,45	2,34	2,25	2,18	2,12	2,08	2	1,92	1,84
60	4	3,15	2,76	2,53	2,37	2,25	2,17	2,1	2,04	1,99	1,92	1,84	1,75
120	3,92	3,07	2,68	2,45	2,29	2,17	2,09	2,02	1,96	1,91	1,83	1,75	1,66
∞	3,84	3	2,6	2,37	2,21	2,1	2,01	1,94	1,88	1,83	1,75	1,67	1,57

TABLE 3(POUR LE TEST DE COCHRAN)

nb échantillons	Nombre de données par échantillon						
	2	3	4	5	6	7	8
2	0,999	0,975	0,939	0,906	0,877	0,863	0,833
3	0,967	0,871	0,798	0,746	0,707	0,677	0,653
4	0,907	0,768	0,684	0,629	0,59	0,56	0,537
5	0,841	0,684	0,598	0,544	0,507	0,478	0,456
6	0,781	0,616	0,532	0,48	0,445	0,418	0,398
7	0,727	0,561	0,48	0,431	0,397	0,373	0,354
8	0,680	0,516	0,438	0,391	0,36	0,336	0,319
9	0,639	0,478	0,403	0,358	0,329	0,307	0,29
10	0,602	0,445	0,373	0,331	0,303	0,282	0,367
12	0,541	0,392	0,326	0,288	0,262	0,244	0,23
15	0,471	0,335	0,276	0,242	0,22	0,203	0,191
20	0,389	0,271	0,221	0,192	0,174	0,106	0,15
24	0,343	0,235	0,191	0,166	0,149	0,137	0,129
30	0,293	0,198	0,159	0,138	0,124	0,114	0,106
40	0,237	0,158	0,126	0,108	0,097	0,089	0,083

Bibliographie



Norme française : protocole d'évaluation d'une méthode alternative d'analyse physico-chimique quantitative par rapport à une méthode de référence. NORME XP T 90-210.



Procédure : validation interne des méthodes d'essais et auto-contrôle. Laboratoire Central OCP, Code/P-L-5.4-MV-01.

webiographie



<http://www.culture.gouv.fr/culture/conservation/fr/methodes/atome.htm>



<http://www.umd.umich.edu/casl/natsci/slc/>



www.ocpgroup.ma/