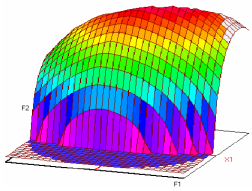
Université Sidi Mohammed Ben Abdellah
Faculté des Sciences et Techniques
www.fst-usmba.ac.ma

Année Universitaire : 2013-2014



Master Sciences et Techniques CAC Agiq
Chimiométrie et Analyse Chimique : Application à la gestion industrielle de la qualité

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

Validation des méthodes d'échantillonnage et d'analyse de l'argent dans des échantillons géologiques

Présenté par:

AMMOR Kenza

Encadré par:

-M.T. SAFFAJ **FST Fès**

- M.A. BOUSSETA **MANAGEM (REMINEX)**

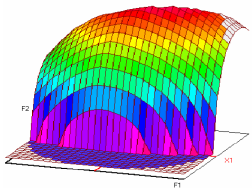
Soutenu Le lundi 16 Juin 2014 devant le jury composé de:

- T. SAFFAJ
-O.SQALI
-F.OUAZZANI

Faculté des Sciences et Techniques - Fès
B.P. 2202 – Route d'Imouzzer – FES
212 (0) 35 60 29 53 Fax : 212 (0) 35 60 82 14

Université Sidi Mohammed Ben Abdellah
Faculté des Sciences et Techniques
www.fst-usmba.ac.ma

Stage effectué à : Centre de Recherche REMINEX, Managem, Marrakech.



Master ST CAC Agiq

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

Nom et prénom: AMMOR Kenza

Année Universitaire : 2013/2014

Titre: validation des méthodes d'échantillonnage et d'analyse de l'argent dans des échantillons géologiques

Résumé

Dans l'industrie minière, et lors de l'extraction des échantillons géologiques des mines, ils s'avèrent que les échantillons ne soient pas homogènes, et ne représente pas le lot étudié.

Pour parvenir à résoudre cette problématique, on a eu recours à la théorie d'échantillonnage des matières morcelé de Pierre Gy, qui nous a permis de calculer l'incertitude d'échantillonnage, et de déduire si on suit la norme demandé.

D'autre part, le Centre de Recherche REMINEX, prévoit de mettre au point une méthode d'analyse d'argent performante basée sur la spectroscopie d'absorption atomique. Pour atteindre cet objectif, nous avons mené une étude statistique comparative de la performance de 5 méthodes d'analyse d'argent.

Mots clés: Echantillonnage, Incertitude , Argent, comparaison, validation

---

Faculté des Sciences et Techniques - Fès
B.P. 2202 – Route d'Imouzzer – FES
212 (0) 35 60 29 53 Fax : 212 (0) 35 60 82 14

Table de matière

INTRODUCTION 6
I. Généralités sur le groupe MANAGEM 6
II. Présentation de l'SMI 7
III. Présentation du centre de recherche REMINEX 8
A. Généralités sur l'argent 10
I. Historique 10
II. Etat naturel 10
III. Propriétés de l'argent 10
1. Propriété physique 10
2. Propriétés chimiques 11
3. Propriétés mécaniques 11
4. L'atome et ses ions 12
5. Usages et substitutions 12
B. Théorie d'échantillonnage des matières morcelées (Pierre Gy) 13
I. Introduction 13
II. L'échantillonnage 13
1. Homogénéité et Hétérogénéité 14
2. Hétérogénéité de construction 14
3. Hétérogénéité de distribution 14
III. Théorie de Pierre Gy 15
1. Condition essentiel pour l'application de la théorie de Gy 15
2. Formule de P.GY 15
3. Interprétation de la formule de Gy 16
4. Explication de l'influence des différents paramètres intervenant dans la formule de Gy 16
C. Méthode d'analyse de l'argent 18
I. **Spectrométrie d'absorption atomique** 18
1. Introduction 18
2. Principe 18
3. Appareillages 19
4. formule de calcul 20

5. Les avantages 20
6. Les inconvénients 20
7. Gamme d'étalonnage 21
II. Méthode qui utilise l'SAA 21
1. Mise en solution par l'eau régale 21
2. Cyanuration : Bult Leaching Extraction Silver (BLEG) 21
2.1. Principe 21
2.2. Réaction chimique 21
2.3. Facteur influent sur la dissolution de l'argent 21
III. Pyroanalyse 22
1. Fusion 23
2. Coupellation 23
2.1. Définition de la coupelle 23
2.2. Principe de la coupellation 23
3. Lavage et /ou solubilisation du bouton 24
D. Rappels statistiques 24
I. Concepts généraux 24
1. Moyenne 25
2. Ecart type 25
II. Tests statistiques 25
1. Vérification de loi normale : Test de Shapiro-Wilk 25
2. vérification de valeurs aberrantes : Test de Dixon 25
3. Comparaison des moyennes : Test de Student 26
4. Comparaison des Ecart-Types : Test de Fisher 26
5. Comparaison des variances : Test de Cochran 27
E. validation analytique 27
I. Introduction 27
II. Critères de validation 28
1. Définition de la validation 28
2. Linéarité 28
3. Limite de détection 29
4. Limite de quantification 29
5. Exactitude 29
5.1. Fidélité 29

5.2. Justesse 30
6. Spécificité 31
7. Capabilité 31
F. Résultats 32
I. Echantillonnage 33
1. Echantillonnage par quartage 33
2. Détermination des paramètres de l'équation de Gy 34
3. Calcul de l'erreur sur l'échantillonnage 37
II. Processus analytique 37
1. Préparation de l'échantillon 37
2. Description de différentes méthodes utilisées 38
III. Comparaison des méthodes 39
1. Vérification de la normalité : Test de Shapiro-Wilk 39
2. Comparaison entre les moyennes : 39
IV. Exactitude analytique 40
1. Evaluation de la fidélité 40
2. Evaluation de la justesse 45
Conclusion sur l'exactitude 45
Conclusion et perspective 46
Annexe 47

INTRODUCTION

Pour pouvoir répondre aux besoins d'une clientèle de plus en plus exigeante et soucieuse de la conformité aux critères prescris, les laboratoires d'analyse doivent adopter et mettre en œuvre des normes conçues pour assurer la qualité et la fiabilité des analyses chimiques.

Pour parvenir à ces fins, Le Centre de Recherche REMINEX filiale du groupe MANAGEM, ne cesse de contribuer à l'amélioration de ses prestations, visant à satisfaire ses clients internes et externes. En effet, les laboratoires d'analyse de REMINEX jouent un rôle primordial dans les analyses des différents lots commercialisés par MANAGEM. Tous les résultats déclarés par REMINEX sont comparés à ceux des différents clients de MANAGEM.

L'échantillon sujet d'étude qui est le minerai présente la particularité d'être un échantillon hétérogène et dans les particules de minerais sont dispersés d'une manière aléatoire cela introduit une grande dispersion des résultats qui ne peuvent pas être représentatives du lot.

A cet égard, le premier objectif de ce travail est de mettre au point une méthode d'échantillonnage qui permet d'avoir une faible incertitude de mesure. Le deuxième objectif c'est de comparer statistiquement différentes méthodes d'analyse de l'argent dans des matrices géologiques.

Ce travail est scindé en deux parties principales

Dans une première partie bibliographique, nous consacrons le premier chapitre à présenter le centre de recherche REMINEX. Une synthèse détaillée des données sur les propriétés chimiques, l'échantillonnage et les méthodes de dosage de l'argent feront l'objet du deuxième chapitre. Qui réuni aussi un aperçu sur les méthodes statistiques applicables à la validation analytique.

La seconde partie expérimentale comprend deux grands axes qui seront dédiés à la présentation des résultats obtenus lors de l'échantillonnage et la validation des différentes méthodes d'analyse de l'argent dans des échantillons géologiques.

I. Généralités sur le groupe MANAGEM

Le groupe MANAGEM est présent dans les mines depuis 1928. Les sociétés d'exploitation minière appartenant à MANAGEM sont présentes dans plusieurs régions du Royaume. Elles

participent activement au développement économique et social de ces régions à travers la construction de pistes et de routes, l'adduction de l'électricité et de l'eau potable, la construction d'écoles et de dispensaires ainsi que d'autres infrastructures socioculturelles.

L'activité minière de MANAGEM consiste à explorer, extraire, concentrer, valoriser et commercialiser différents minerais, Cette activité se caractérise par le développement de plusieurs projets au Maroc et en Afrique. [1]

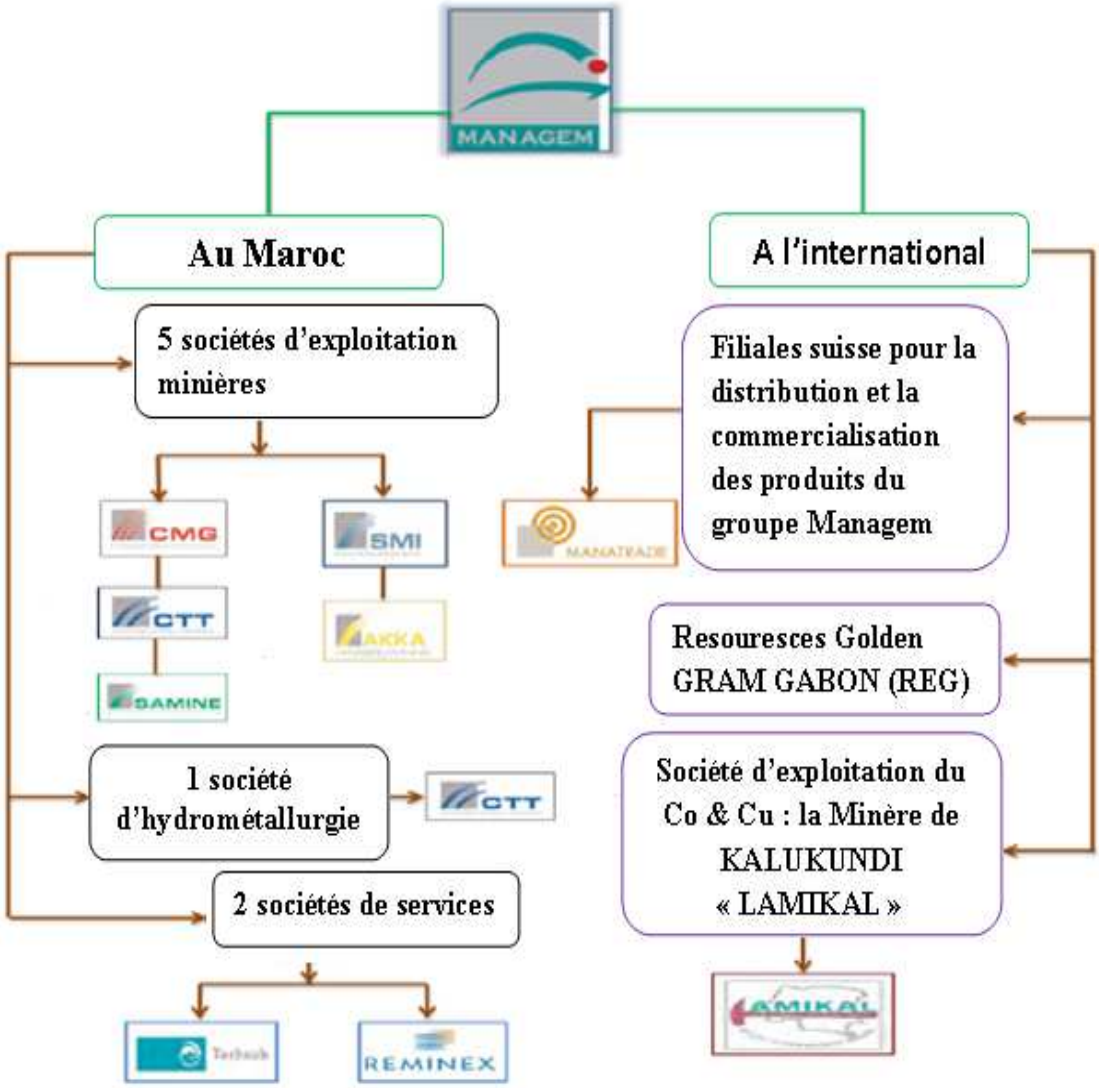


Figure 1 : Organigramme de MANAGEM

II. Présentation de l'SMI

La société métallurgique d'Imiter (**SMI**) est une filiale du groupe MANAGEM, qui exploite et traite un minerai d'argent.

Le gisement d'Imiter se situe sur le flanc nord du Jbel SAGHROU d'orientation EST-OUEST, qui forme avec Jbel OUGNAT l'aile orientale de l'anti-atlas.

On y accède par une piste d'environ 8Km dont le branchement se situe sur la route N°32 (Ouarzazate-Errachidia). Soit à environ 146Km de Ouarzazate et à 30 Km de Tinghir.

Le site de la mine se situe à 1500m d'altitude et il est caractérisé par un climat continental sec avec une faible pluviométrie.

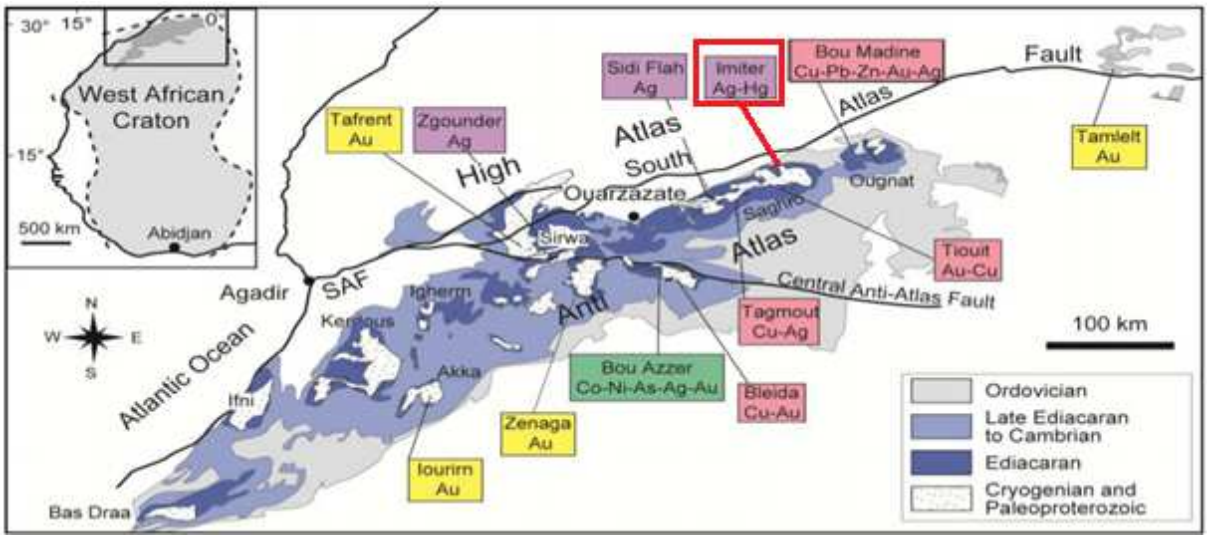


Figure 2: Unité majeur de l'anti atlas et localisation d'imiter

III. Présentation du centre de recherche REMINEX

Le centre est situé à la mine de Hajjar, proche de Marrakech. Il est organisé en plusieurs sections : recherche appuis et analyses & caractérisation minéralogique. [2]

Crée en 1985, REMINEX s'occupe de l'exploration géologique, de l'ingénierie, de la recherche et du développement de la branche mine du groupe MANAGEM. Le centre de recherche REMINEX regroupe plusieurs laboratoires et pilotes de recherche, équipé de moyens et matériels scientifiques très sophistiqués, lui permettant d'être un pôle technologique et scientifique du premier choix.

La figure 3 regroupe les laboratoires constituants les deux départements du centre de recherche REMINEX.

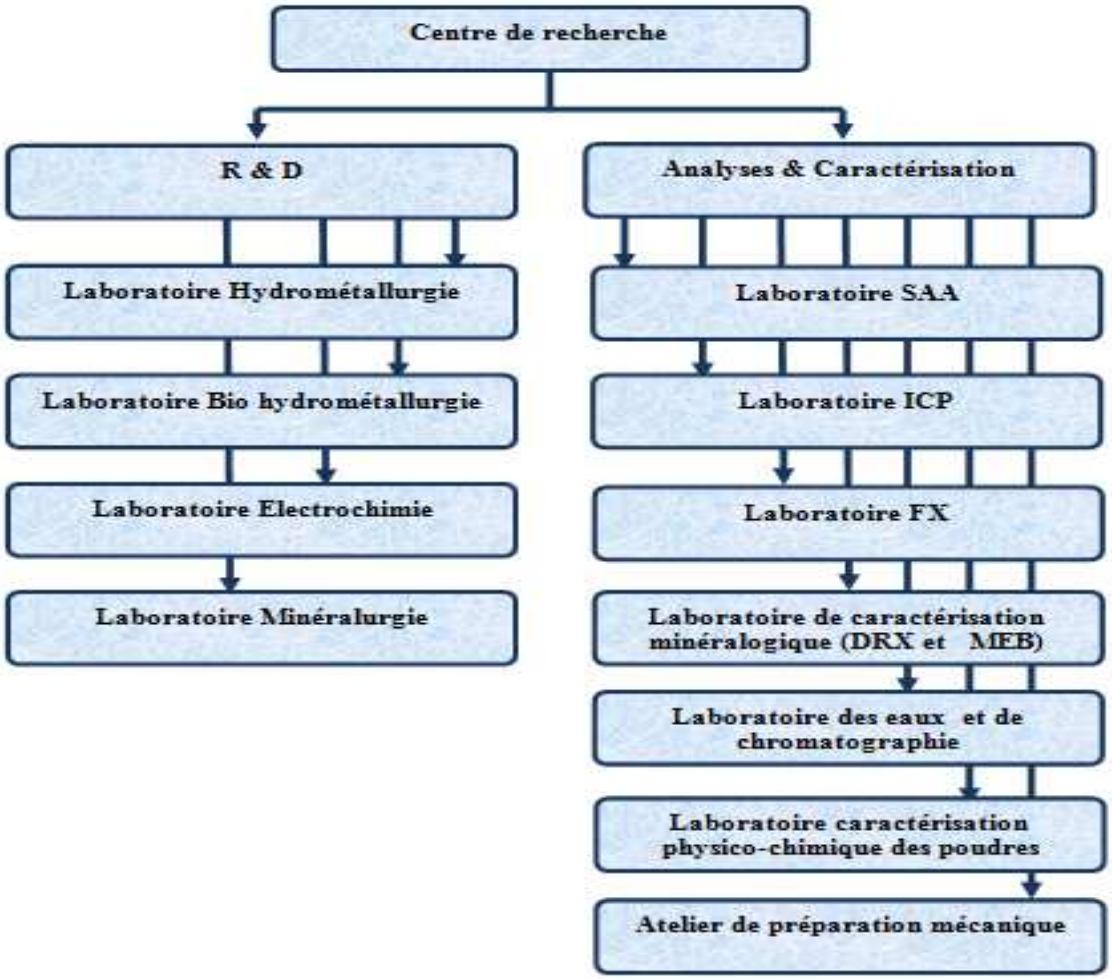


Figure 3: Répartition des laboratoires constituants les deux départements de REMINEX

A. Généralités sur l'argent

I. Historique

L'extraction d'argent a commencé il y a environ 5000 ans. Ce métal a été tiré du sol pour la première fois en 3000 avant J.C. en Anatolie (Turquie actuelle). Ces premiers filons représentaient une ressource de valeur pour les civilisations qui ont fleuri dans le proche orient, ainsi que pour la Crète et la Grèce, tout au long de l'antiquité.

Au cours du dernier siècle, de nouvelles technologies ont contribué à une hausse massive de la production mondiale d'argent. Les avancées majeures ont consisté en le forage par machines à vapeur, l'extraction, l'aspiration de l'eau dans les tunnels et l'amélioration des transports. En outre, les progrès techniques dans l'industrie minière ont amélioré la capacité à séparer l'argent du reste des minerais et ont permis de traiter un plus grand nombre de minerais contenant l'argent. De telles méthodes ont été critiques à l'augmentation du volume de production future, puisque de nombreux filons productifs se sont vus épuisés vers la fin du XIXème siècle. [3]

II. Etat naturel

L'argent est disséminé sur toute la surface de la Terre. C'est cependant un métal très rare qui ne vient qu'au 63e rang dans l'ordre d'abondance des éléments de l'écorce terrestre. Il existe aussi dans l'eau de mer à une concentration correspondant sensiblement à la solubilité du chlorure (5-10g/l), et on l'a signalé dans les pierres météoriques.

Les principales espèces minéralogiques considérées comme minerais possibles d'argent se répartissent en trois groupes : l'argent natif, les minerais sulfurés et les minerais halogénés. [4]

III. Propriétés de l'argent

1. Propriété physique

L'argent cristallise dans le système cubique. La maille élémentaire est cubique à faces centrées et son paramètre cristallin est de 0,40772 nm. Sa masse volumique est voisine de $10,5.10^3$ $kg.m^{-3}$ à la température ordinaire et de $9,51.10^3$ $kg.\ m^{-3}$ à l'état liquide immédiatement au-dessus de la température de fusion (961,9 ^0C), La température de vaporisation est de 2212 ^0C.

De tous les éléments l'argent est le meilleur conducteur de la chaleur. Sa conductivité thermique est égale à 420 $W.\ m^{-1}.\ K^{-1}$.

Du point de vue optique, l'argent poli possède un pouvoir réflecteur très élevé dans l'infrarouge et sensiblement plus faible dans l'ultraviolet. C'est principalement cette raison qui fait préférer l'aluminium à l'argent dans les miroirs de télescopes. Son pouvoir émissif est très faible, vraisemblablement l'un des plus bas de tous les éléments.

Curieusement, pour la plupart des propriétés thermiques, optiques, électriques ou magnétiques, l'argent (élément médian du groupe I *b*) présente des valeurs extrêmes : minimales pour les températures de fusion et de vaporisation, maximales pour les coefficients de dilatation, la conductivité thermique, la conductivité électrique et le pouvoir émissif. [4]

2. Propriétés chimiques

L'argent est le plus réactif des métaux dits nobles. La réaction avec les halogènes se produit dès la température ordinaire. Le métal est peu soluble dans les acides halogénés.

L'action de l'oxygène à la température ordinaire conduit à la formation d'un film superficiel dont l'épaisseur ne dépasse pas un nanomètre environ. À plus haute température, la_pellicule est plus épaisse à condition d'opérer sous pression, car au-dessus de 300 ^{0}C l'oxyde formé se décompose. L'ozone et l'eau oxygénée conduisent à la formation d'oxydes supérieurs.

Le soufre et la plupart de ses composés réagissent très facilement avec l'argent. La réaction se poursuit par diffusion des ions Ag^{+} à travers la couche de sulfure. L'hydrogène sulfuré, sec et à l'abri de l'air, ne semble pas réagir à la température ordinaire. Au contraire, la réaction est très rapide en présence d'oxygène. L'argent n'est pas attaqué par l'acide sulfurique dilué. L'acide concentré le dissout à ébullition en donnant du sulfate d'argent : c'est l'un des moyens de séparation de l'argent et de l'or. L'acide nitrique dissout facilement l'argent, même à froid, Les bases alcalines même fondues n'attaquent pas l'argent.

L'argent réduit un certain nombre de sels métalliques en solution chlorhydrique (chlorure cuivrique, sels du vanadium pentavalent, sels ferriques). La réaction la plus importante avec les sels est celle des cyanures. [4]

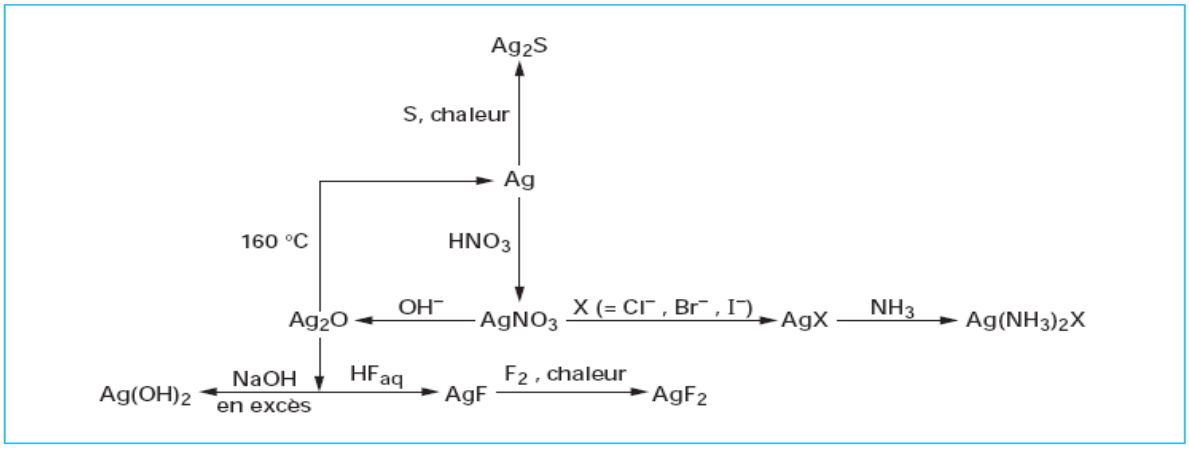


Figure 4 : Principales réactions chimiques de l'argent

3. Propriétés mécaniques

L'argent est un métal relativement mou. Sa dureté dans l'échelle de Mohs est comprise entre 2,5 et 3, sensiblement égale à celle du cuivre. Elle est notablement augmentée par l'addition de petites quantités de cuivre. Les autres propriétés mécaniques sont également très affectées par des traces d'impuretés.

Un phénomène très important est la solubilité des gaz dans l'argent, en particulier de l'oxygène. À l'état solide et sous la pression atmosphérique la solubilité est de l'ordre de $1{,}3.10^{-2}$ cm^3/g, c'est-à-dire relativement élevée. Elle passe par un minimum à 400 ^0C ($0{,}8.10^{-2}$ cm^3/g) et elle atteint 3.10^{-2} cm^3/g à 800 ^0C. À l'état liquide, la solubilité est extraordinairement élevée puisqu'au voisinage de sa température de fusion l'argent peut dissoudre près de 25 fois son volume d'oxygène. [4]

4. L'atome et ses ions

La structure électronique de l'argent est : $\mathbf{1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^{10}\ 4s^2\ 4p^6\ 4d^{10}\ 5s^1}$, L'argent peut donc se rattacher, d'une part, à l'or et au cuivre, qui constituent avec lui le groupe I *b* de la classification périodique, d'autre part, au palladium, qui est son voisin dans la deuxième série des éléments de transition.

L'argent possède deux isotopes stables, ^{107}Ag, et ^{109}Ag. Il possède de nombreux isotopes radioactifs ; le plus important est celui de nombre de masse 110, La masse atomique de l'argent est déterminée par spectrométrie de masse.

L'argent donne naissance à trois ions Ag^+, Ag^{2+} et Ag^{3+}, L'ion Ag^+ est incolore. Son rayon ionique est de l'ordre de 0,16 nm. Il est diamagnétique. Au contraire l'ion Ag^{2+} est paramagnétique. [4]

5. Usages et substitutions

L'argent est un métal précieux, devenu un métal industriel beaucoup plus que l'or, dont les trois quarts sont voués à la bijouterie-joaillerie.

Secteur	Répartition (%)
Bijouterie, joaillerie, orfèvrerie.....	**29**
Photographie.....	**19**
Monnaies et médailles.....	**5**
Applications industrielles.....	**47**
Total.....	**100**

Tableau 1 : Usages industriels de l'argent

Les industries concernées par ces usages sont les suivantes :

- ✓ L'industrie chimique : l'argent résiste bien à l'action des bases et des sels alcalins et a un rôle de catalyseur dans un certain nombre de réactions (combustion du monoxyde de carbone, fabrication de l'acide acétique et des phénols). Le cyanure d'argent est le sel utilisé pour les dépôts électrolytiques et le nitrate pour la fabrication d'encres indélébiles et de teintures ;
- ✓ L'industrie photographique : le procédé classique argentique utilise des halogénures d'argent, qui sont à l'origine de la photographie traditionnelle en noir et blanc ;
- ✓ L'industrie électrique et électronique conduction, connexion, contact, relais, piles…
- ✓ L'industrie alimentaire avec la fabrication de certaines boissons ;
- ✓ L'industrie optique avec la fabrication de miroirs, soit par évaporation thermique, soit par argenture chimique à partir du nitrate ;
- ✓ Les industries médicales et pharmaceutiques, car l'argent colloïdal à un pouvoir bactéricide.
- ✓ L'industrie céramique fabrique des pseudo-alliages (cermets: alliage de métal et céramique); l'argent entre dans la composition de certains d'entre eux. [5]

B. Théorie d'échantillonnage des matières morcelées (Pierre Gy)

I. Introduction

Les étapes d'échantillonnage et de prélèvement font partie intégrante des processus d'acquisition de mesure. Malheureusement, elles sont souvent étés négligées jusqu'à présent dans l'estimation globale de l'incertitude sur la mesure. Heureusement, il y a une théorie d'échantillonnage, connue comme la théorie d'échantillonnage de Pierre Gy, développée principalement pour l'industrie minière, et qui aborde la question de l'obtention d'un échantillon représentatif à partir d'une matière particulière. [6]

II. L'échantillonnage

L'échantillonnage est la première étape physique dans tout processus de mesure ou d'une étude expérimentale, c'est une action qui consiste à prélever une partie considérée comme représentative d'un ensemble ou d'un lot de minerai en vue de l'examen de ses diverses caractéristiques définies. [7]

Les caractéristiques des échantillons prélevés sont utilisées pour faire des estimations des caractéristiques de la population, ainsi des échantillons sont utilisés pour définir les propriétés

relatives à la population afin de formuler de nouvelles hypothèses pour en déduire des conclusions, et mettre en œuvre des décisions concernant la population. Pour comprendre la raison pour laquelle un échantillon ne peut pas être totalement identique au lot, il faut expliquer les notions « d'homogénéité et d'hétérogénéité ».

1. Homogénéité et Hétérogénéité

L'homogénéité est l'état où tous les constituants sont de même nature; composé de pièces similaires. Elle est quantitative, l'homogénéité est le zéro de l'hétérogénéité, Il apparait évident que l'homogénéité est impossible dans les industries extractives, minérales …, cela pour des raisons naturelles d'hétérogénéité. Il existe deux types d'hétérogénéités : « hétérogénéité de construction et de distribution ».

2. Hétérogénéité de construction

C'est une propriété intrinsèque de l'ensemble des éléments constitutifs du lot qui ne sont jamais tous rigoureusement identiques entre eux ; ni l'homogénéisation ni la ségrégation ne l'affectent.

3. Hétérogénéité de distribution

Elle dépend de la façon dont les différents fragments sont répartis dans le lot de matière. Plus la différence de composition ou de densité entre fragment, ou groupes de fragments est élevée, plus l'hétérogénéité de distribution est élevée [8].

Du fait de l'existence de ces hétérogénéités, nous devons considérer que la matière ne peut être homogène. L'échantillonnage doit donc, permettre d'obtenir un nombre restreint de particules, qui doit représenter rigoureusement le lot de matière dont il est issu. Un lot est constitué d'un grand nombre de fragments différents les un des autres, donc plus grand sera le nombre de particules sélectionnées, plus grande sera la probabilité de se rapprocher de la composition du lot. En fin, pour que les caractéristiques du lot et de l'échantillon soient aussi possibles, deux règles s'imposent :

- L'échantillon doit tout d'abord contenir un nombre suffisant de particules, ce qui signifie que si l'échantillon est formé de particules grossières, le poids de l'échantillon sera élevé. A l'inverse, si les fragments sont fins, le lot pourra être représenté de façon satisfaite par une masse réduite.

- Les prélèvements des fragments qui vont constituer l'échantillon doivent avoir une égalité de chance d'accéder à l'outil de prélèvement.

III. Théorie de Pierre Gy

Pierre Maurice Gy est un chimiste et statisticien, c'est un ingénieur des mines qui s'est penché sur le problème de l'échantillonnage en adoptant un point de vue statistique. Il a développé une formule permettant de prédire la précision relative d'un échantillon pour représenter la teneur d'un lot donné en fonction de la taille des fragments, de la masse de l'échantillon et de différents paramètres minéralogiques et granulométriques. [6]

1. Condition essentiel pour l'application de la théorie de Gy

L'échantillon doit être : probabiliste : un échantillon probabiliste est un échantillon ou chaque fragment a une probabilité non-nulle d'être sélectionné, il est sans biais si chaque fragment a une chance égale d'être sélectionné. Les autres éléments apparaissent pour tenir compte que:

- Particules de taille et de masse qui varient
- Le lot à échantillonner est de taille fini
- Les particules ne sont pas « pures »

2. Formule de P.GY

Soit un certain lot de minerai. Supposons que l'on concasse ce minerai jusqu'à ce que la taille des plus gros fragments soit "**d**" (en cm). On peut prendre **d=d$_{95}$** comme taille des plus gros fragments, la taille du tamis ne retenant que **5%** du poids total des fragments. Si on prélève un échantillon de masse **M$_e$** (habituellement faible en rapport avec la masse **M$_L$** du lot qu'il représente), alors la variance relative (sans unités) de l'erreur d'échantillonnage peut s'écrire:

$$S_r^2 = k\,l\,\frac{d^3}{M_e}\left(1-\frac{M_e}{M_L}\right) \approx k\,l\,\frac{d^3}{M_e} \qquad (1)$$

S_r^2 : La variance relative

M_e : La masse de l'échantillon et donnée en grammes

M_L : La masse du lot et habituellement beaucoup plus grand que Me

l : le facteur de libération du minerait d'intérêt ; soit **d$_0$** la taille de libération du minerai, la dimension que l'on devrait atteindre pour permettre que le constituant d'intérêt soit entièrement libéré de la gangue qui l'entoure.

l =1 si d<d0

$l = \sqrt{\frac{d_0}{d}}$, d$_0$: taille de libération du minérale d'intérêt (en cm)

K : constante dont les unités sont en g/cm^3 est défini par : $K=\mu\,\delta\,f\,g$ **(2)**

f: facteur de forme défini comme le rapport du volume d'un fragment sur le volume du plus petit cube qui contient entièrement le fragment, pour une sphère, **f= 0.524**; pour une fibre comme l'amiante ou pour un minérale tabulaire le mica, **f=0.1à 0.2**, on prend généralement **f=0.5** pour la plupart des minerais.

g : facteur de distribution décrivant l'uniformité de la taille des fragments elle est relié au rapport du retenant 5% ($d_{5\%}$) du poids fragments et du diamètre retenant 95% ($d_{95\%}$).

g = 0.25 si aucune calibration des fragments n'est effectuée.

g = 0.40	**si**	$d_{5\%} / d_{95\%} > 4$
g = 0.5	**si**	$4 > d_{5\%} / d_{95\%} > 2$
g = 0.75	**si**	$2 > d_{5\%} / d_{95\%} > 1$
g = 1	**si**	$d_{5\%} / d_{95\%} = 1$

μ : paramètre de construction ou facteur minéralogique, défini comme l'hétérogénéité maximale générée par le constituant d'intérêt dans le lot. Ce maximum est atteint lorsque le constituant d'intérêt soit complètement libéré.

Le calcul de « mu-delta : $\mu\ \delta$ (g/cm3) » suppose que le constituant d'intérêt est complètement libéré, ce qui implique que l'échantillon se compose de deux fractions, l'une contenant le constituant d'intérêt et l'autre ne contenant pas de constituants. Le terme « mu-delta » combine les effets de la teneur et des masses spécifiques de la gangue et du minéral d'intérêt elle est définie Comme : $\mu\delta = \frac{(1-a_L)}{a_L}[(1-a_L)\delta_A + a_L\delta_G$ **(3)**

a_L : Teneur du lot (en fraction), concentration du composant d'intérêt

δ_A : La masse spécifique en g/cm^3 du composant d'intérêt A

δ_G : La masse spécifique en g/cm^3 du composant d'intérêt G [6]

3. Interprétation de la formule de Gy

La formule précédente est valide pour un échantillon probabiliste, il faut que chaque fragment ait une probabilité égale d'être sélectionné. Des déviations par rapport à ce modèle augmentent la variance relative d'estimation et peuvent même introduire des biais sérieux. En plus Cette formule est valable dans le cas ou tout le métal se retrouve dans un seul minéral (le constituant d'intérêt). Il faut noter que cette théorie met l'accent sur les enjeux et les actions relatives à des échantillons constitués de matière particulière. Il n'est pas prévu pour les échantillons sélectionnés pour l'analyse des constituants volatiles ou réactifs, et elle ne s'attend pas à l'échantillonnage des matériaux biologiques, des échantillons aqueux ou des matériaux visqueux tels que la graisse.

4. Explication de l'influence des différents paramètres intervenant dans la formule de Gy

Masse de l'échantillon : Plus la masse de l'échantillon augmente, plus il y a de fragments et moins la variance d'échantillonnage est grande.

Masse du lot : Plus la masse du lot à échantillonner est faible et s'approche de celle de l'échantillon, plus la variance relative d'échantillonnage diminue la limite, si l'échantillon représente 100% du lot, il n'y a pas d'erreur d'échantillonnage.

Diamètre des fragments : Plus les fragments sont gros, moins il y en a dans l'échantillon et plus la variance relative augmente.

Forme des fragments « f » : Pour une même distribution granulométrique, des fragments plats ou allongés montreront un volume plus faible. À densité égale, une masse donnée d'échantillon comprendra donc plus de fragments s'ils sont plats ou allongés que s'ils sont cubiques.

Taille des fragments « g » : Les calculs de la formule de Gy sont faits en considérant les plus gros fragments. Si la courbe granulométrique est très étalée il y aura plus de fragments au total que si elle est très resserrée.

Taille de libération du minéral d'intérêt « l » : Si le minéral d'intérêt est entièrement libéré, l'hétérogénéité entre chaque grain est maximale. S'il n'est pas entièrement libéré, les grains sont plus homogènes entre eux et donc un même échantillon devrait être plus précis. À la limite, si chaque fragment avait une concentration exactement égale, il n'y aurait pas de variance d'échantillonnage. Donc la libération maximale est un facteur défavorable toutes autres choses étant égales.

Concentration du constituant d'intérêt «$\mu\delta$ » : à densité constante, si la concentration du minéral d'intérêt augmente (a_L), il y a plus de fragments du minéral d'intérêt et l'écart relatif entre la vraie proportion et la proportion dans l'échantillon tend à diminuer. De plus, pour une même concentration, si la densité de la gangue et du minéral d'intérêt augmentent alors il y aura moins de fragments. De même si seule la densité du minéral d'intérêt (δ_A) augmente, ceci implique une moins grande proportion volumique de fragments du minéral d'intérêt et donc une plus variance relative d'échantillonnage. [9]

C. Méthode d'analyse de l'argent

Il existe plusieurs méthodes d'analyse de l'argent tels que : Absorption atomique, ICP, XRF, Spectroscopie photométrie et méthodes chimique, Ets…

I. Spectrométrie d'absorption atomique

1. Introduction

La spectrométrie d'absorption atomique (SAA) constitue un outil privilégié d'analyse en industrie minière. La spectrométrie AA autorise le dosage d'éléments majeurs et traces dans divers types de substrats : végétaux, sols, sédiments, roches, aliments, déchets solides, effluents liquides, eaux souterraines, eaux de surface, eaux usées….

2. Principe

L'échantillon liquide contenant l'élément à doser est nébulisé dans une flamme. Dans cette dernière, les éléments sont vaporisés à l'état d'atomes neutres dont la plupart restent à l'état fondamental.

On envoie à travers la flamme un rayonnement d'intensité I_0, de longueur d'onde λt (raie de résonance "la raie la plus intense"), dont une fraction est absorbée. Il reste une intensité I.

On mesure le rapport (**$A = \text{Log}\,(I_0/I)$**) qui est fonction de la concentration dans la flamme en atomes absorbants. L'intensité lumineuse du rayonnement excitant est liée à la concentration des éléments par la loi de Beer-Lambert selon l'équation :

$$A = \text{Log}\, I_0/I = K.C.L \qquad (4)$$

A : Absorbance

I_0 : Intensité de la radiation incidente

I : Intensité de la radiation transmise

K : Coefficient d'extinction

C : Concentration de l'élément

L : Parcours du chemin optique dans le brûleur [10-11]

3. Appareillages

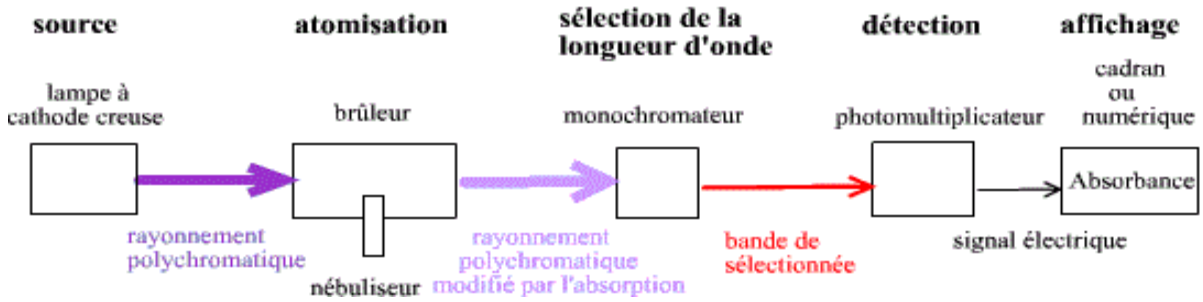


Figure 5 : Schéma de principe du fonctionnement du spectromètre d'absorption atomique [11]

- **Lampe à cathode creuse ou la source :**

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) sous une pression de quelques mm d'Hg.

- **Nébuliseur :**

L'échantillon à analyser est en solution. Celui-ci est aspiré 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 à analyser 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.

- **Flamme**

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 N_2O/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.

- **Monochromateur**

Le rôle du monochromateur consiste à éliminer toute la lumière ayant une longueur d'onde différente de celle à laquelle on travaille, quelle que soit son origine. [11]

4. formule de calcul

$$\%Ag = \frac{\frac{L}{a} \times \frac{V_m}{m} \times D}{1000} \quad (5)$$

L : la lecture de l'appareille Spectrométrie d'absorption Atomique.

V_m : Volume de solution mère.

m : la masse d'échantillon

D : la dilution

A : coefficient de correction dans le cas d'Argent égale à 100

5. Les avantages

- Haute sensibilité,
- Grande spécificité,
- Influence négligeable de la composition du milieu analysé,
- Rapidité,
- Faible quantité de substance nécessaire (1ml de la solution peut suffire),
- Facilité de préparation des solutions étalons.

6. Les inconvénients

- Nécessité d'utiliser pour chaque élément à doser une source caractéristique,

- Technique d'analyse destructrice,
- Domaine d'application limité presque exclusivement aux métaux,
- Nécessité d'avoir des concentrations assez peu élevées,
- Nécessité enfin de faire passer l'échantillon en solution.

7. Gamme d'étalonnage

Préparer une gamme de 1, 2, 3, 5 ppm (prendre successivement 1 ; 2; 3; 5ml d'une solution de 100mg/l d'argent dans un volume de 100ml) et procéder à l'analyse par absorption atomique en flamme.

II. Méthode qui utilise la SAA

1. Mise en solution par l'eau régale

Les échantillons solides qu'on désire analyser par absorption atomique sont attaqués par l'eau régale dans le but de solubiliser tous les métaux présents.

2. Cyanuration : Bult Leaching Extraction Silver (BLEG)

2.1. Principe

La cyanuration des minerais d'Au/Ag fut le premier exemple d'application d'un procédé chimique complexe dans l'industrie minérale. Le principe de base est simple : le minerai broyé est mélangé à une solution alcaline de cyanure de sodium. Le cyanure dissout l'Ag et le maintien en solution sous forme d'un sel complexe en présence d'oxygène. Il ne reste plus qu'à séparer cette solution du solide résiduel et à récupérer le métal dissous qu'elle contient.

La cyanuration se révèle donc un procédé souple, adaptable aux multiples configurations minérales naturelles accompagnant l'Ag. [12]

2.2. Réaction chimique

$2\,Ag + 4NaCN + H_2O + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow 2\,Na[Ag(CN)_2] + 2\,NaOH$ lent **(6)**

$Ag_2S + 5NaCN + H_2O + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow 2\,Na[Ag(CN)_2] + Na\,SCN + 2NaOH$ lent **(7)**

$AgCl + 2NaCN \rightarrow Na\,[Ag(CN)_2] + NaCl$ Rapide **(8)**

2.3. Facteur influent sur la dissolution de l'argent

- **Effet de l'oxygène dissous et de la concentration en cyanure**

Les réactions (4) et (5) montrent que l'oxygène est un élément indispensable pour le déroulement de la réaction, par conséquent l'aération de la pulpe s'avère un point important du procédé.

La solubilité de l'oxygène atmosphérique dans la solution de lixiviation est si limitée qu'elle rende les processus lents et le taux de cyanuration est alors déterminé par la concentration en oxygène dans la solution de lixiviation. [13]

Le peroxyde d'hydrogène, qui a été également étudié comme précurseur d'oxygène [14-15], semble être l'alternative la plus appropriée à l'oxygène atmosphérique car sa décomposition rapporte seulement l'oxygène et l'eau. Cependant, son utilisation industrielle est remise en cause car il peut oxyder le cyanure, menant aux consommations élevées du cyanure et la possible inhibition du processus en passivant la surface d'Argent. [16]

- **La granulométrie**

La vitesse de dissolution de l'argent est un procédé chimique complexe qui exige que les particules soient exposées à la solution afin que les réactions aient lieu. On peut donc s'attendre que cette vitesse soit dépendante de la surface exposée des grains d'argent, donc du degré de broyage. De même, un sur broyage ne donne qu'une augmentation marginale du rendement par rapport à des conditions moyennes et peut créer des schlamms qui freinent la mise en solution en formant un film mince sur la surface du métal.

- **Effet du pH et de l'alcalinité :**

Un pH alcalin (>9.2) est favorable à la dissolution de l'Argent. (HCN $\longrightarrow$ $CN^- + H^+$), **(9)**

- **Effet de la température :**

La température à un effet important sur le processus de cyanuration : à des températures basses, le processus est contrôlé par la réaction chimique, une fois la température est élevée il devient contrôlé par la diffusion, donc l'augmentation de la température produit une forte augmentation de la vitesse de cyanuration de l'Argent en contre partie, une température exagérée fait chuter la concentration de l'oxygène d'une part, et augmente l'effet des cyanicides d'autre part.

- **Effet de la dilution :**

Afin d'économiser le cyanure et limiter la taille des appareils, on utilise des quantités minimales de solution pour une masse de minerai donnée. Cependant, pour des dilutions faibles, l'attaque devient difficile puisque la surface exposée aux réactifs diminue considérablement. Pour des grandes dilutions, la sédimentation libre des grains devient plus facile ce qui impose des problèmes pour la mise en suspension. En définitive, la dilution semble avoir un optimum permettant une bonne mise en solution. [17]

III. Pyroanalyse

La pyroanalyse est une technique de fusion, connue et utilisée depuis longtemps pour doser principalement l'or, l'argent et d'autres métaux dans diverses substances.

Cette technique est caractérisée par des réactions chimiques qui s'opèrent à des températures élevées, par une durée de deux à trois heures et par son coût qui est relativement bas. [18]

Son avantage, pour la détermination de la teneur des métaux précieux, réside dans le fait qu'elle emploie une assez grande quantité de minerai à partir de laquelle il est possible de concentrer ces métaux en éliminant pratiquement toute la gangue associé. La pyroanalyse est réalisée suivant trois étapes principales :

1. Fusion

Elle consiste à libérer les métaux précieux de leur gangue et de les réunir dans un culot de plomb.

C'est la méthode la plus fréquemment employée et la plus précise. Elle repose sur le principe que l'or et l'argent sont très solubles dans le plomb fondu ; par contre ils le sont très peu dans le laitier provenant de la fusion de leur gangue.

Le principe de la méthode consiste à faire fondre le minerai dans un creuset, avec le fondant pour former la scorie. L'oxyde de plomb se transforme alors en métal pour former un alliage avec les métaux précieux. Cet alliage se dissout par la suite dans l'excès du plomb et tombe au fond du creuset tandis que les impuretés métallurgiques passent dans la scorie.

Le fondant de fusion est constitué des composés suivants :

La litharge (PbO), la silice (SiO_2), la fluorine (CaF_2), le nitrate de potassium (KNO_3), la farine ($C_6H_{10}O_5$), le borax ($Na_2B_4O_7$, $10H_2O$), le carbonate de soude anhydre (Na_2CO_3).

Son objectif est de concentrer les métaux précieux dans le culot de plomb. Il est considéré toujours comme une pièce importante dans le cycle de la fusion, sans lui on n'aura pas une bonne fusion, Car chaque constituant du fondant agit sur l'élaboration du produit fini, si on prend en considération ses propriétés physiques et chimiques.

Rôle du fondant:

La propriété du fondant est d'abaisser le point de fusion de la gangue à moins au environ 1000°c et de faciliter la séparation des impuretés dans la scorie produites par le fondant.

2. Coupellation

2.1. Définition de la coupelle

La coupelle est une petite tasse peu profonde et poreuse, habituellement faite de cendre d'os d'agneau, d'un peu de ciment portland et de magnésite. En général après coupellation, le poids de la coupelle peut augmenter : une coupelle de 40 grammes peut absorber 40 à 50 grammes d'oxyde de plomb environ. Le temps nécessaire pour une coupellation doit être compris entre 40mn à une heure parfois jusqu'à une heure et demi selon le volume du culot de plomb et selon l'oxydation.

2.2. Principe de la coupellation

La coupellation est une méthode de purification de l'or ou l'argent connue depuis bien longtemps, c'est un type d'épreuve pour tester les métaux précieux.

Il s'agit d'une véritable opération de métallurgie, permettant de libérer les métaux précieux contenus dans le culot de plomb obtenu soit par fusion soit par scorification.

Elle est fondée sur une caractérisation commune à l'or et l'argent, celle de ne pas s'oxyder aux températures élevées.

Elle consiste à oxyder à chaud, dans un courant d'air, le plomb de manière à ce qu'il ne reste au fond de la coupelle que le métal pur non oxydable.

La coupelle est un récipient poreux dont la surface agit comme une membrane perméable à l'oxyde de plomb fondu mais imperméable au plomb métallique en fusion.

Divers accidents pouvant perturber l'opération, le plus ennuyeux est la casse de la coupelle. Elle peut être causée soit par une température excessive soit par le défaut de fabrication ou de séchage du matériau.

Le chauffage préalable des coupelles à 100°C minimise les chocs thermiques et évite une vaporisation soudaine de l'eau contenue dans le matériau de la coupelle.

Un refroidissement trop rapide peut provoquer un dégagement brutal d'oxygène. L'argent liquide entraîné par le gaz se refroidit très vite au contact de l'air, formant des excroissances.

Ces dégagements peuvent parfois entraîner des pertes de métal à l'extérieur des coupelles faussant ainsi l'opération.

3. Lavage et /ou solubilisation du bouton

Le bouton qui est formé sur la surface de la coupelle, est ensuite emmené au laboratoire d'analyse pour la détermination de la teneur des métaux précieux à savoir l'or et l'argent.

Le principe de cette attaque consiste à solubiliser avec les acides ($HCl + HNO_3$) le bouton obtenu après l'étape de coupellation. L'objectif est de mettre en solution les métaux précieux présents dans le bouton. [19]

D. Rappels statistiques

I. Concepts généraux

Dans le cas où une analyse sur un échantillon est répétée un certain nombre de fois (n fois). La valeur moyenne de ces mesures est calculée de la manière suivante :

1. Moyenne

Si les données sont brutes la formule de calcul est la suivante :

$$\overline{X} = \frac{\sum y_i}{n} \qquad \textbf{(10)}$$

Si les données sont regroupées la formule de calcul est la suivante :

$$\overline{X} = \frac{\sum f_i y_i}{\sum f_i} \text{ Avec } \sum f_i = n \qquad \textbf{(11)}$$

2. Ecart type

L'écart type d'une mesure répétée n fois est :

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n}(y_i - \overline{y})^2}{n-1}} \qquad \text{Avec } \overline{y} \text{ la moyenne des mesures [20]} \qquad \textbf{(12)}$$

II. Tests statistiques

1. Vérification de loi normale : Test de Shapiro-Wilk

H_0 : les données xi forment une distribution qui n'est pas significativement différente d'une loi normale

H_1 : la distribution est significativement différente d'une loi normale

- Il faut classer les mesures xi par ordre croissant
- **dj :** la différence entre les points symétriques :

$$\begin{aligned} d_1 &= X_n - X_1 \\ d_2 &= X_{n-1} - X_2 \\ &\cdots \\ d_i &= X_{n-i+1} - X_i \end{aligned} \qquad \textbf{(13)}$$

- On calcul $W_{obs} = \frac{(\sum aj * dj)^2}{\sum (Xi - X)^2}$ **(14)**
- **X** : moyenne des mesures
- **a_j :** coefficients lu sur la table
- on choisi le risque α = 0.5%

❖ **Règle de décision :**

Si $W_{CRIT} > W_{OBS}$ (W_{CRIT} lu dans la table de Shapiro & Wilk) on conclut que la distribution est normale.

2. vérification de valeurs aberrantes : Test de Dixon

On entend par valeur aberrante dans une distribution quantitative, une valeur qui s'écarte "notablement" du reste des autres observations.

Le test de DIXON permet, pour un échantillon dans la taille $n \leq 30$, de tester si les extrêmes sont aberrants.

Ce test fonctionne de la manière suivante : On classe la distribution observée par valeurs croissantes : $\mathbf{y_1 \leq y_2 \leq \ldots \leq y_{n-1} \leq y_n}$.

Et en fonction du nombre d'observations, on calcul les ratios suivants :

$3 \leq n \leq 7$ $$r_{10} = \frac{y_n - y_{n-1}}{y_n - y_1} \quad \textbf{(15)}$$

$8 \leq n \leq 10$ $$r_{11} = \frac{y_n - y_{n-1}}{y_n - y_2} \quad \textbf{(16)}$$

$11 \leq n \leq 13$ $$r_{21} = \frac{y_n - y_{n-2}}{y_n - y_2} \quad \textbf{(17)}$$

$14 \leq n \leq 30$ $$r_{22} = \frac{y_n - y_{n-2}}{y_n - y_3} \quad \textbf{(18)}$$

❖ Règle de décision

Si la valeur observée (r_{10}, r_{11}, r_{21} où r_{22}) est strictement supérieure à la valeur critique donnée par la table de Dixon (voir annexe), on conclut que la valeur est aberrante.

3. Comparaison des moyennes : Test de Student

H_0 : les deux moyennes sont de même ordre de grandeur

H_1 : les moyenne son significativement différente

On calcule $$T_{obs} = \frac{|X_1 - X_2|}{\sqrt{\frac{s_1^2}{n_1} + \frac{s_2^2}{n_2}}} \quad \textbf{(19)}$$

❖ Règle de décision :

Si $T_{ob} < T_{crit}$: la différance entre les deux moyennes n'est pas significative donc on accepte H_0, les deux moyennes sont de même ordre de grandeur.

4. Comparaison des Ecart-Types : Test de Fisher

H_0 : les deux écarts-types observés S_1 et S_2 sont du même ordre de grandeur

H_1 : l'écart-type S_1 est significativement plus grand que l'écart-type S_2

On calcul $$F_{obs} = \frac{S_1^2}{S_2^2} \quad \textbf{(20)}$$

❖ Règle de décision :

Si $F_{ob} < F_{crt(v1, v2)}$ alors les ET sont de même ordre de grandeur, on accepte H0, Si $F_{ob} > F_{crt(v1, v2)}$ alors les ET sont d'ordre de grandeur différent , on accepte H_1

Remarque : si on conclut que les deux écarts types sont du même ordre de grandeur, on peut les fusionner. L'écart type fusion est donné par la formule suivante :

$$s^* = \sqrt{\frac{\nu_1 s_1^2 + \nu_2 s_2^2}{\nu_1 + \nu_2}} \quad \textbf{(21)}$$

Avec $\boxed{\nu^* = (n_1 - 1) + (n_2 - 1) = n_1 + n_2 - 2}$ DDL **(22)**

5. Comparaison des variances : Test de Cochran

H_0 : les écarts-types sont du même ordre de grandeur

H_1 : le maximum des écarts-types est significativement plus grand que les autres

La statistique à calculer est :

$$C = \frac{s^2{}_{\max}}{\sum_{j=1}^{P} s_j^2} \quad \textbf{(23)}$$

- **Règle dé décision**

Pour que les écarts types soient de même ordre de grandeur, il faut que $\mathbf{C_{obs}}$ soit inférieur à la valeur critique lue dans la table de Cochran. [20]

E. validation analytique

I. Introduction

Une analyse chimique peut être définie comme une suite d'opérations élémentaires, statistiquement indépendantes les unes des autres, qui commencent au moment de la prise d'essai (prélèvement d'un échantillon analytique sur l'échantillon de laboratoire) et aboutissent d'un résultat d'analyse qu'il faudra valider pour pouvoir disposer enfin d'une donnée analytique. On a pour habitude de regrouper ces opérations élémentaires en quelques

étapes principales, où l'analyse chimique s'insère dans une procédure analytique et que celle-ci devra être également validée pour atteindre l'information chimique recherchée.

Pour la mesure, on dispose d'un très grand nombre de méthodes qu'on trouvera décrites dans les très nombreux ouvrages, plus spécialisés, qui permettent d'approfondir l'étude de telle ou telle méthode. Mais il est important de remarquer ici que la méthode d'analyse correspond à une combinaison choisie des différentes étapes, que ces étapes sont interdépendantes et qu'il faut les prendre globalement en compte, s'il s'agit par exemple de valider la méthode. La méthode choisie pour l'étape de traitement de l'échantillon analytique est en particulier étroitement liée au choix qui aura été fait pour la méthode de mesure et, si l'on confronté au choix d'une méthode d'analyse, la réflexion devra donc simultanément porter sur ces 2 étapes, en ayant bien conscience de verrou que l'étape de traitement de l'échantillon constitue pour l'analyse.

II. Critères de validation

1. Définition de la validation

Valider une méthode consiste à démontré avec un degré de confiance élevé et sous une forme documenter, que la méthode permet d'obtenir des résultats analytique qui atteint les spécifications défini de l'assurance

La validation est fondée sur une analyse statistique basée sur un certain nombre de critères aboutissant à des méthodes analytiques permettant de donner des résultats diables : la limite de détection (LD), la limite de quantification (LQ), la linéarité (L), la fidélité (réplicabilité, répétabilité, reproductibilité), la justesse, la spécificité, l'exactitude, Intervalle de mesure et la robustesse. [21]

2. Linéarité

Une courbe d'étalonnage est dite linéaire si la différence entre l'écart type des résidus et l'écart type de mesure n'est pas significative.

Soient **n** le nombre de niveaux de concentration et **k** le nombre de répétitions pour chaque niveau.

- L'écart type de mesure est estimé par la formule suivante :

$$S_0 = \frac{S^*}{\sqrt{k}} \qquad \textbf{(24)}$$

Avec $S^* = \sqrt{\sum_{i=1}^{n} \frac{S_i^2}{n}}$ à v*= n (k-1) **DDL** **(25)**

S_i est l'écart type pour chaque série de répétitions.

- écart type résiduel est estimé par la formule suivante :

$$S_r = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n} e_i^2}{n-2}} \quad \text{à } \upsilon = n\text{-}2 \textbf{ DDL} \qquad \textbf{(26)}$$

Avec $e_i = y_i - y_{préd}$; y_i : la valeur observée ; $y_{préd}$: la valeur prédite par le modèle.

3. Limite de détection

La limite de détection d'une méthode est la plus basse concentration pour un composé analysé dans une matrice réelle qui, lorsqu'il subit toutes les étapes d'une méthode complète, incluant les extractions chimiques et le prétraitement, produit un signal détectable avec une fiabilité définie statistiquement différent de celui produit par un « blanc » dans les mêmes conditions.

$$LD = \frac{b+3S_a}{a} \quad (27)$$

Avec

b : l'ordonné à l'origine

$\mathbf{S_a}$: l'écart type de l'ordonnée à l'origine

a : la pente

4. Limite de quantification

La limite de quantification d'une méthode est la concentration minimale qui peut être quantifiée à l'aide d'une méthode d'analyse avec une fiabilité définie. C'est la concentration équivalente à 10 fois l'écart type obtenu lors de l'établissement de la LDM.

$$LQ = \frac{b+10S_a}{a} \quad (28)$$

5. Exactitude

5.1. Fidélité

Etroitesse d'accord entre des résultats d'essai indépendants obtenus sous des conditions stipulées : [22]

a. Répétabilité

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

b. Reproductibilité

Conditions ou les résultats d'essai sont obtenus par la même méthode sur des individus d'essais identiques dans différent laboratoires.

Pour évaluer la fidélité d'une méthode on procède comme suit :

On demande à chaque opérateur de nous réaliser le même nombre de répétitions sur l'échantillon sujet d'étude.

On calcul l'écart type de répétabilité pour chaque opérateur.

$$s_j = \sqrt{\sum_{i=1}^{n} \frac{\left(y_{ij} - \bar{y}_j\right)^2}{n-1}}$$

(29)

Avec $1 \leq i \leq n$: nombre de mesure par opérateur $1 \leq j \leq p$: nombre d'opérateur Sj : écart type pour la série de mesure effectuée par l'opérateur j

On applique le **test de Cochran** (voir rappels statistiques).si ce test conduit à conclure que la différence entre les écarts types n'est pas significative, on estime l'écart type de répétabilité par :

$$S_r = \sqrt{\sum_{j=1}^{p} \frac{s_j^2}{p}} \quad \textbf{(30)}$$

L'écart type de reproductibilité est calculé comme suit :

D'abord on calcul la variance entre les moyennes : $s^2(\bar{y}_j) = s_L^2 + \frac{s_r^2}{n}$ **(31)**

On se sert de cette variance pour calculer la variance indépendante S_L^2.

La variance de reproductibilité est calculée par la formule suivante : $S_R^2 = S_L^2 + S_r^2$ **(32)**

Les différentes formules nous permettent de tirer l'écart type de reproductibilité :

$$s_R = \sqrt{s^2(\bar{y}_j) + s_r^2 . \frac{n-1}{n}} \quad \textbf{(33)}$$

Pour décider de la fidélité de la méthode on applique un **test de Fisher** (voir rappels statistiques) sur l'écart type de répétabilité et l'écart type de reproductibilité.

5.2. Justesse

La justesse à un niveau donné correspond à l'étroitesse de l'accord entre la valeur certifiée par un organisme reconnu et le résultat moyen qui serait obtenu en appliquant dix fois le procédé expérimental. La justesse se mesure, à un niveau donné de concentration, dans la zone quantifiable pratique de la méthode. Elle s'exprime par l'erreur relative.

Pour évaluer la justesse on applique un test de Student; La statistique à calculer est :

$$T = \frac{\bar{y} - m}{\frac{s}{\sqrt{n}}} \quad \textbf{(34)}$$

Avec $\bar{y}$: la moyenne des mesures

m : la valeur certifiée.

s : l'écart type des mesures

n : le nombre de mesures

La méthode est dite juste, si la valeur calculée est inférieure ou égale à la valeur critique lue dans la table de Student.

6. Spécificité

Une méthode est dite spécifique lorsqu'elle permet de mesurer quantitativement la grandeur de l'analyte considéré et lorsqu'on a la garantie que le signal de la grandeur mesuré provient seulement de ce dernier.

Pour évaluer la spécificité d'une méthode d'analyse, on utilise la méthode des ajouts dosés (voir rappels chimiques).

On trace la droite de régression **valeurs retrouvées = f (grandeurs ajoutées),** et on effectue des tests de significations sur la pente et l'ordonnée à l'origine.

Si **l'ordonnée à l'origine** est équivalente à **0** et **la pente** est équivalente à **1**, on conclut que la méthode est spécifique.

Pour cela, on calcul les deux statistiques suivantes :

Pour la pente :

$$t_{obs} = \frac{|a_1 - 1|}{s(a_0)} \quad \textbf{(35)}$$

Pour l'ordonnée à l'origine :

$$t_{obs} = \frac{|a_0|}{s(a_0)} \quad \textbf{(36)}$$

Donc il faut que $t_{obs} \leq t_{cri(n-2\,;1-\alpha/2)}$ lue dans la table de Student. [20]

7. Capabilité

Pour savoir si la méthode est robuste on évalue sa capabilité.

Pour cela on calcule l'**ICM** (indice de capabilité de la méthode) :

$$ICM = \frac{T_s - T_i}{6 * S_{repro}} \quad \textbf{(37)}$$

Si ICM ≥ 4, la méthode est bien capable et adaptée aux tolérances à respecter par la mesure.

Si 2.66 < ICM < 4, la méthode est juste capable. Une surveillance de témoin ou de référence est particulièrement importante. Il faut revoir le mode opératoire à moyen terme.

Si ICM≤ 2.66, la méthode est de capabilité insuffisante, nécessitant:

- a court terme une révision du mode opératoire.
- plusieurs mesures par échantillon

F. Résultats

I. Introduction

Le Centre de Recherche REMINEX exige avant chaque analyse un échantillonnage du lot étudié et comme Incertitude d'échantillonnage il impose une valeur inférieure à 0.1 d'écart type d'échantillonnage.

L'échantillon dont porte notre étude présente un effet peptique, les grains de l'argent sont en différente taille et sont dispersé de manière hétérogène, avant de commencer notre étude nous avons passé notre échantillon dans une loupe binoculaire et un microscope a balayage électronique qui nous a donné les images suivantes :

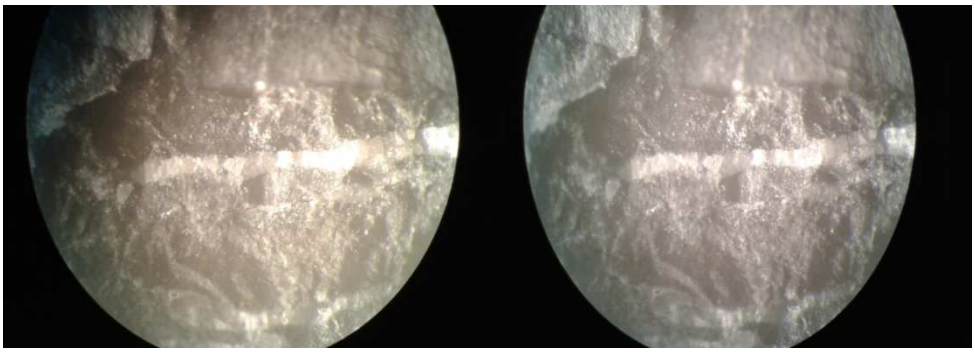
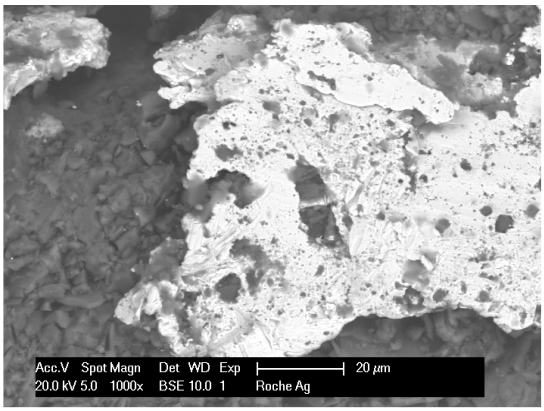
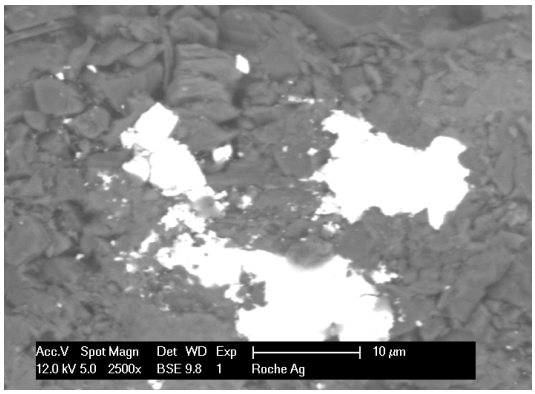
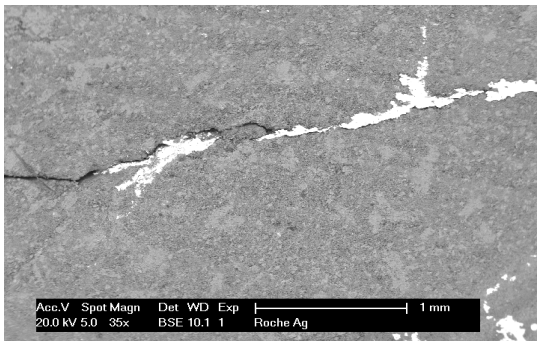


Figure 6 : Images de sections (loupe binoculaire)







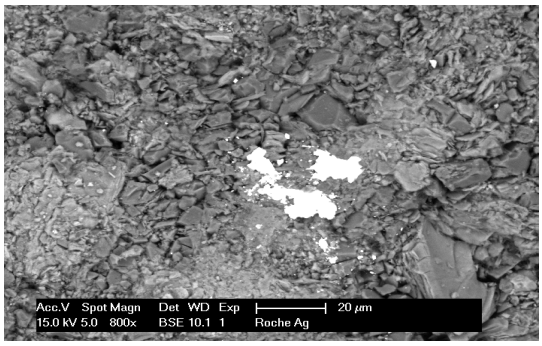


Figure 7 : Images prisent par un microscope électronique à balayage

- La figure présente des grains d'argent vue par MEB qui montre que les dimensions du métal varient entre 10µm et 2mm.

Pour avoir un échantillon représentatif et homogène on a effectué un échantillonnage qui sera traité dans le paragraphe qui suit.

I. Echantillonnage

Les étapes d'échantillonnage d'un minerai font partie intégrante des processus d'acquisition de mesure. Elles sont souvent négligées jusqu'à présent dans l'estimation globale de l'incertitude sur la mesure. Seules les incertitudes analytiques sont évaluées et utilisées.

1. Echantillonnage par quartage

A l'arriver de l'échantillon de 30 kg, nous avons effectué un concassage à 2mm et puis nous avons effectué un échantillonnage du lot.

La méthode utilisée est l'échantillonnage par quartage. C'est une méthode d'échantillonnage manuelle qui consiste à homogénéiser l'ensemble du lot par pelletage de façon à former un cône, ce dernier est étalé en forme de galette arrondie que l'on partage en quatre quartiers. Deux quartiers opposés sont combinés pour faire un sous échantillonnage, et l'opération se répète jusqu'à ce que la masse de sous échantillon désiré est atteinte.

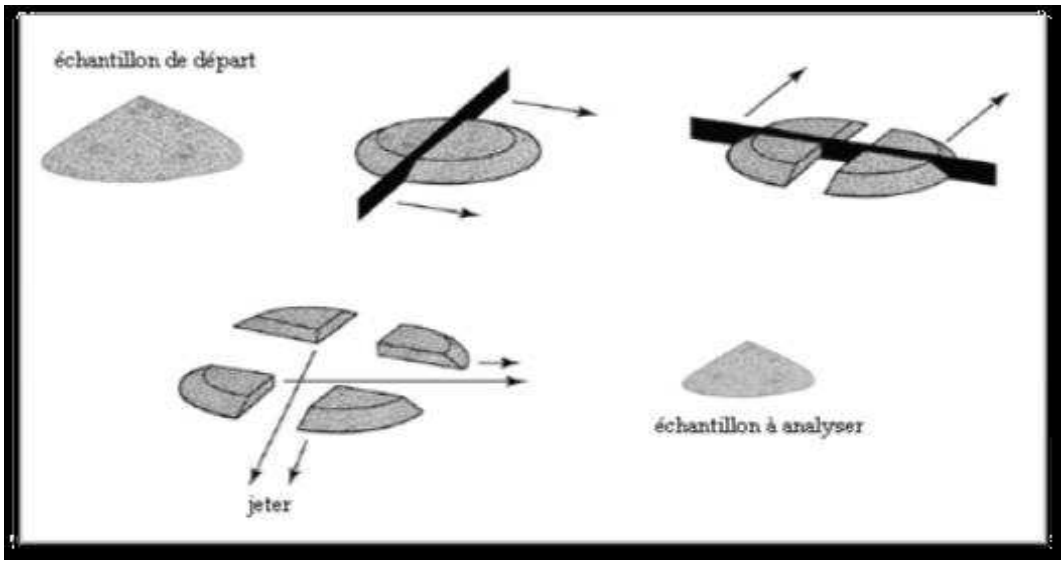


Figure 8 : Procédure de l'échantillonnage par quartage

On divise l'échantillon sur 4 grande parties et ainsi de suite jusqu'à obtention de 64 sous échantillon de 230 g pour les deux premières parties.

Pour calculer l'incertitude sur l'échantillonnage, on utilise la formule **(1)** de la théorie de Pierre Gy développé précédemment.

Les procédures d'échantillonnage nécessitent presque toujours plusieurs étapes successives de broyage et de prélèvement.

Ainsi, l'échantillon est concassé à $\mathbf{d_{80}}$ **= 1.5mm** et **250g** sont prélevés. Cette masse peuvent être broyée à $\mathbf{d_{80}}$**=104.55 µm** et ensuite **0.5g** sont prélevés. On reconnaît deux étapes de broyage (**1.5 mm**, **104.55 µm**) et deux étapes de sous-échantillonnage (**250g**, **0.5g**). Chaque étape de sous-échantillonnage amène une erreur d'échantillonnage dont on peut calculer la variance relative à l'aide de l'équation (1). Les sous-échantillonnages étant réalisés indépendamment, les erreurs seront indépendantes et, par conséquent, les variances relatives s'additionnent.

2. Détermination des paramètres de l'équation de Gy

Soit la formule suivante : $$Sr^2 = KL\frac{d^3}{Me} \qquad \textbf{(1)}$$

- **<u>La masse de l'échantillon *Me*</u>** : on prend un échantillon de **250 g.**
- **<u>Le facteur de forme *f*</u>** : Gy recommande de prendre ***f* = 0.5** pour la plupart des minerais.
- **<u>Le facteur de distribution *g*</u>** : on prend ***g* = 0.25** car aucune calibration n'est faite.
- **<u>Taille des plus gros fragments *d*</u>** : on prend $\boldsymbol{d = d_{95}}$

Pour déterminer la taille du plus grand fragment on a fait une analyse par granulométrie de l'échantillon $\mathbf{d_{80}}$**= 1.5 mm** nous ont donné les résultats suivants :

maille (mm)	Passant (%)

3,15	99,9
2	99,3
1	60,6
0,85	55,6
0,6	42,9
0,5	36,6
0,3	30,3
0,212	26,2
0,125	20,7
0,08	18,1
0,045	15

Tableau 2 : l'analyse granulométrique (d_{80}= 1.5 mm)

Alors **d_{95} (taille du plus gros fragment) d_{95} = 1.89 mm**

Pour l'échantillon broyé les résultats par granulométrie sont regroupés dans le tableau ci –dessous :

maille (µm)	Passant (%)
300	99
212	94
125	82
80	74
45	41
ST	0

Tableau 3 : l'analyse granulométrique (d_{80}= 104.55 µm)

Alors **d_{95} (taille du plus gros fragment) = 229.60 µm**

- **<u>Le facteur de libération *l*</u>** :

Quand **$d > d_0$** alors $l = \sqrt{\frac{d_0}{d}}$

Par contre si **$d < d_0$** on pose ***l* = 1**

Avec **d_0**: La taille de libération du minerai,

d: La taille du plus gros fragment

Pour déterminer la maille de libération d'Argent, on a fait une granulométrie par tamisage suivi d'une analyse par SAA.

- **Granulométrie par tamisage**

L'essai consiste à fractionner au moyen d'une série de tamis l'échantillon en plusieurs classes granulaires de tailles décroissantes. Le tamisage est fait à l'aide d'un vibreur automatique (voire figure 9). La taille des tamis choisis pour cet essai est de : 300 µm, 212 µm, 120 µm et 80 µm.

Figure 9 : colonne de tamis montée sur un vibreur automatique.

Taille des grains (µm)	300	212	125	80	Inférieur à 45
concentration en %	0,234	0,291	0,274	0,239	0,074

Tableau 4 : Pourcentage d'argent dans différentes tranches de tamis

D'après les résultats du tableau on constate que, l'argent est totalement épuisé dans le stérile de la maille inférieur à 45 µm, par contre il reste concentré pour les autre granulométries. On conclut que la maille convenable de libération de l'argent est 45 µm.

Le facteur de libération ***l*** égale à $\sqrt{\frac{d_0}{d}}$

Pour d_{80}= 1.5 mm : alors si on remplace **d_0** par 45 µm et **d** par **1890 µm** on trouve ***l* = 0.154**

Pour d_{80}=104.55 µm : alors si on remplace **d_0** par **45µm** et **d** par **229.60µm** on trouve ***l=0.443***

- **<u>Le paramètre de constitution $\mu\delta$</u>**

Le facteur minéralogique est défini dans l'équation **(3)**, Le tableau 6 présente la composition des phases minérales constituant le minerai d'argent, leurs masses volumiques.

Phases	formule chimique	Masse volumique (g/cm3)
Quartz	SiO_2	2.6
Clinochlore-1MIIb, ferroan	$(Mg, Fe)_6 (Si, Al)_4 O_{10} (OH)_8$	2,6
Orthoclase	$K (Al, Fe) Si_2 O_8$	2,6
Dolomite	$Ca Mg (CO_3)_2$	2,85
Muscovite-2M1	$K Al_2 (Si, Al)_4 O_{10} (OH)_2$	2,7

Tableau 5 : les masses Volumiques des phases constituant l'échantillon

a_L =1756ppm =0.17%concentration du composant d'intérêt

δ_A =10.5g/m^3 la masse spécifique du composant d'intérêt A en g/cm^3

δ_G=2.69g/m^3 la masse spécifique en g/cm^3 du composant de la Gangue G

Alors **µδ=44.78 g/m^3**

3. Calcul de l'erreur sur l'échantillonnage

- **La variance relative pour le premier sous échantillonnage (d_{80} = 4.4 mm)**

F	g	µδ	l (g/m^3)	d(m)	d^3 (m^3)	Me(g)
0,5	0,25	44,78	0,154	0.00189	6,75127E-09	250

Tableau 6 : les valeurs des paramètres de l'équation de P.G pour le premier sous échantillonnage

Si on remplace chaque paramètre par sa valeur on trouve:

$$S_{r1}^2=0.5*0.25*44.78*0.154*(0.00189)^3/250$$

$$S_{r1}^2= 1.4 \times 10^{-6}$$

- **La variance relative pour le deuxième sous échantillonnage (d80 = 104.55µm)**

F	g	c	l (g/m^3)	d(m)	d^3 (m^3)	Me(g)
0,5	0,25	44,78	0,443	0.00023	1,2167E-11	250

Tableau7 : les valeurs des paramètres de l'équation de P.G pour le deuxième sous échantillonnage

Si on remplace chaque paramètre par sa valeur on trouve:

$$S_{r2}^2=0.5*0.25*44.78*0.443*(0.00023)^3/250$$

$$S_{r2}^2= 7.5\times 10^{-8}$$

- **<u>La variance relative totale</u>**

On fait la somme des de variances relatives correspondant aux deux sous échantillonnage :

$$S_r^2= S_{r1}^2 + S_{r2}^2$$

$$S_r^2= 1.4 \times 10^{-6} + 7.5\times 10^{-8}$$

$$S_r^2= 1.475\times 10^{-6}$$

Conclusion

La valeur calculé et inférieurs a la valeur exiger par la société qui est de 0.1, donc on peut conclure que l'échantillonnage a bien été réaliser.

II. Processus analytique

1. Préparation de l'échantillon

Dans notre étude on va travailler sur un échantillon avec ou sans tamisage et sur différents mailles de tamis, on effectuera une comparaison entre la méthode employée au sein du laboratoire de la mine et d'autres méthodes.

250 grammes est broyée afin de réduire la granulométrie à une taille de l'échantillon. La quantité broyée est ensuite passée dans différent tamis 90-75-63 µm. L'échantillon tamisé est bien mélangé, homogénéisé avant de passer à la préparation chimique.

2. Description de différentes méthodes utilisées

Comme cité précédemment, le mode opératoire et comme suit :

- **Méthode 1 : Par Absorption Atomique : sans tamisage**

On pèse 0,5g de l'échantillon dans un bécher de 250ml, On ajoute 10ml de HCl et 5ml de HNO_3 on chauffe à sec et on attend le refroidissement puis on reprend par 30ml de HCl jusqu'à ébullition, On attend le refroidissement et on ajout de 50ml d'acide HCL plus l'eau déminéralisée,

On transmet dans une fiole de 200ml et jaugeage avec l'eau déminéralisée, on effectue une Agitation et on laisse décanter, on réalise un pipetage de 1 ml de la solution préparée et la mettre en place dans une fiole de 100ml contenant 10ml de HCl et le reste d'eau déminéralisée. Cette méthode et considéré comme méthode de référence.

- **Méthode 2 : Par Pyroanalyse : sans tamisage**
  - **Fusion**

On met dans un creuset une masse de 20g et on ajoute à cette dernière 80g du fondants : La litharge (PbO), la silice (SiO_2), la fluorine (CaF_2), le nitrate de potassium (KNO_3), la farine ($C_6H_{10}O_5$), le borax ($Na_2B_4O_7$, $10H_2O$), le carbonate de soude anhydre (Na_2CO_3), on laisse le tous pendant 45mn dans un four a 1020°C.

On verse dans un moule le tout, on obtient la formation d'une scorie qui contient les impuretés métallurgiques et un culot de plomb qui forme un alliage avec les métaux précieux.

Figure 10 : Images des scories

  - ***Coupellation***

Elle consiste à mettre le culot de plomb dans une coupelle pendant 45-50 mn dans un four à 900 °C, cette étape aboutie a la formation d'un bouton d'Argent.

Figure 11: Images des boutons d'Argent après coupellation

- **Méthode 3(1.2.3) : avec tamisage**

Ces trois méthodes consiste a un tamisage de notre échantillon dans différents maille (90-75-63 µm) le refus passe par pyroanalyse et le passant par absorption comme décrite dans les deux méthodes précédentes.

- **Méthode 4 : Par cyanuration, sans tamisage**

La méthode consiste à peser un échantillon de 500g et le verser dans une bouteille en polyéthylène, le pH doit être maintenu entre 10.5-11.5 on règle se dernier par l'ajout de la chaux, on ajout de l'eau oxygéné (H_2O_2) et la solution de cyanure déjà préparé a l'avance (0.25-1%) on maintient le tout sous agitation pendant 24h.

III. Comparaison des méthodes

1. Vérification de la normalité : Test de Shapiro-Wilk

- ***Tableau récapitulatif :*** **détaille de calcul dans l'annexe**

		méthode 1	méthode 2	méthode 3-1	méthode 3-2	méthode 3-3	méthode 4
Vérification de la normalité (shapiro-wilk)	W_{obs}	0,949	0,977	0,874	1,394	1,438	0,978
	$W_{5\%}$	0,927	0.927	0.842	0,842	0,842	0.762

Conclusion

$W_{obs} > W\alpha$ pour les 6 méthodes donc le test de Shapiro- Wilk atteste que toutes les méthodes suivent une loi normale.

2. Comparaison entre les moyennes : Test de Student

- **méthodes 1 (référence et les autres méthodes)**

On a calculé T_{obs} selon l'équation **(19)** : $$T_{obs} = \frac{|x_1 - x_2|}{\sqrt{\frac{s_1^2}{n_1} + \frac{s_2^2}{n_1}}}$$

		méthode 2	méthode 3-1	méthode 3-2	méthode 3-3	méthode 4
comparaison des moyennes (student)	T_{ob}	0,267	3,470	0,444	0,932	1,560
	$T_{5\%}$	2,008	2,024	2,024	2,024	2,035

Conclusion

Le test de Student montre qu'il n'y a pas de différence entre la méthode 1de référence (par SAA) et les méthodes 3-2,3-3 avec tamisage (75 et 63µm) et la méthode 4 avec cyanuration, tandis qu'on remarque qu'il y a une différance entre la méthode 1 et la méthode 3-1(avec tamisage 90µm).

IV. Exactitude analytique

1. Evaluation de la fidélité

Les conditions prescrites pour une étude de fidélité peuvent être, soit des conditions de répétabilité, soit des conditions de reproductibilité.

On prend une série de n opérateurs avec 4 répétition chacun, les résultats sont regroupés dans les tableaux suivant :

- ***Tables de donné***

méthode 2							
Nombre d'opérateurs	Réponses					Ecart type	Variance
	Rép 1 (ppm)	Rép 2 (ppm)	Rép 3 (ppm)	Rép 4 (ppm)	Moyenne		
1	1360	2120	1590	1820	1723	325	105492
2	1390	2070	1600	1820	1720	292	85267
3	1440	1940	1620	1830	1708	222	49425
4	1480	1960	1630	1840	1728	214	45825
5	1540	1860	1650	1810	1715	147	21633

Tableau 8 : données de répétition par différent opérateur pour la méthode 2 de pyroanalyse sans tamisage

Méthode 3-1							
Nombre d'opérateurs	Réponses					Ecart type	Variance
	Rép 1 (ppm)	Rép 2 (ppm)	Rép 3 (ppm)	Rép 4 (ppm)	Moyenne		
1	1943	2014	1660	1893	1877	153	23533
2	1969	2043	1920	1900	1958	64	4049

3	1820	1979	1939	1807	1886	86	7388

Tableau 9 : données de répétition par différent opérateur pour la méthode 3-1 par tamisage à 90µm

Méthode 3-2							
Nombre d'opérateurs	Réponses					Ecart type	Variance
	Rép 1 (ppm)	Rép 2 (ppm)	Rép 3 (ppm)	Rép 4 (ppm)	Moyenne		
1	1513	2023	1655	1834	1757	221	48955
2	1540	1881	1733	1730	1721	140	19611
3	1584	1879	1776	1650	1722	131	17264

Tableau 10 : données de répétition par différent opérateur pour la méthode 3-2 par tamisage à 75µm

Méthode 3-3							
Nombre d'opérateurs	Réponses					Ecart type	Variance
	Rép 1 (ppm)	Rép 2 (ppm)	Rép 3 (ppm)	Rép 4 (ppm)	Moyenne		
1	1564	1959	1725	1800	1762	164	27002
2	1646	1882	1779	1650	1739	114	12895
3	1689	1825	1792	1879	1796	80	6406

Tableau 11 : données de répétition par différent opérateur pour la méthode 3-3 par tamisage à 63µm

- ***Test de Cochran***

Cobs et calculé par l'équation **(23) :** $C_{obs} = \dfrac{s^2_{max}}{\sum_{j=1}^{P} s_j^2}$

	Méthode 2	
	C_{obs}	C_{crt}
Test de Cochran	0,343	0,598

	Méthode 3-1	
	C_{obs}	C_{crt}
Test de Cochran	0,673	0,684

	Méthode 3-2	
	C_{obs}	C_{crt}
Test de Cochran	0,57	0.684

	Méthode 3-3	
	C_{obs}	C_{crt}
Test de Cochran	**0,583**	**0,684**

Conclusion

$C_{obs} < C\alpha$ pour les quatre méthodes donc les écarts types sont du même ordre de grandeur. Donc on peut estimer l'écart type de répétablité Sr.

➢ ***Ecart type de répétablité***

On a calculé Sr selon l'équation (30) : $s_r = \sqrt{\sum_{j=1}^{p} \frac{s_j^2}{p}}$

➢ ***Méthode 2 : par pyroanalyse***

méthode 2		
Somme des variances	**Nombre d'opérateurs**	**Ecart type de répétablité**
307642	**5**	**248**

Tableau 12 : calcul d'écart type de répétablité pour la méthode 2

➢ ***Méthode 3-1 : avec tamisage à 90µm***

méthode 3-1		
Somme des variances	**Nombre d'opérateurs**	**Ecart type de répétablité**
34969	**3**	**108**

Tableau 13 : calcul d'écart type de répétablité pour la méthode 3-1

➢ ***Méthode 3-2 : avec tamisage à 75µm***

méthode 3-2		
Somme des variances	**Nombre d'opérateurs**	**Ecart type de répétablité**

85830	3	169

Tableau 14 : calcul d'écart type de répétablité pour la méthode 3-2

- ***Méthode 3-3 : avec tamisage à 63µm***

méthode 3-3		
Somme des variances	Nombre d'opérateurs	Ecart type de répétablité
46302	3	124

Tableau 15 : calcul d'écart type de répétablité pour la méthode 3-3

- ***Tableau récapitulatif***

	Sr	Sr en %
méthode 2	248	25
Méthode 3-1	108	11
Méthode 3-2	169	17
Méthode 3-3	124	12

- ***Ecart type de reproductibilité***

Pour le calcul on utiliser les équations (31), (32) et (33) ***:***

- ***Méthode 2 : par pyroanalyse***

méthode 2	
Variance entre les moyennes	58
Variance de répétébilité	61528
Nombre de mesure	4
La variance indépendante	-15324
Variance de reproductibilité	46204
Ecartype de reproductibilité	215

Tableau 16 : calcul d'écart type de reproductibilité pour la méthode 2

- ***Méthode 3-1 : avec tamisage à 90µm***

méthode 3-1	
Variance entre les moyennes	1962

Variance de répétébilité	11656
Nombre de mesure	4
La variance indépendante	-952
Variance de reproductibilité	10704
Ecartype de reproductibilité	103

Tableau 17 : calcul d'écart type de reproductibilité pour la méthode 3-1

- ***Méthode 3-2 : avec tamisage à 75µm***

méthode 3-2	
Variance entre les moyennes	409
Variance de répétébilité	28610
Nombre de mesure	4
La variance indépendante	-6744
Variance de reproductibilité	21866
Ecartype de reproductibilité	148

Tableau 18 : calcul d'écart type de reproductibilité pour la méthode 3-2

- ***Méthode 3-3 : avec tamisage à 63µm***

méthode 3-3	
Variance entre les moyennes	824
Variance de répétébilité	15434
Nombre de mesure	4
La variance indépendante	-3035
Variance de reproductibilité	12399
Ecartype de reproductibilité	111

Tableau 19 : calcul d'écart type de reproductibilité pour la méthode 3-3

- ***Tableau récapitulatif***

	SR	Sr en %
méthode 2	214,95	21
Méthode 3-1	103,46	10
Méthode 3-2	147,87	15
Méthode 3-3	111,35	11

Le Centre de Recherche REMINEX souhait pour la vérification de la fidélité que les Ecart-Types de répétabilité et de reproductibilité soient d'une valeur inférieur a 20%.

D'après les deux tableaux précédant on peut conclure que la méthode 2 de la pyroanalyse dépasse cette valeur, elle est considéré comme non fidèle.

2. Evaluation de la justesse

➢ ***Tableau de donnée***

	moyenne	Ecart Type	n	Tobs	Tcrt
méthode de référence	**1710**	**263**	**30**		
méthode2	**1726**	**180**	**30**	**0,472**	**2,144**
méthode 3-1	**1917**	**112**	**15**	**7,168**	**2,042**
méthode 3-2	**1742**	**168**	**15**	**0,732**	
méthode 3-3	**1766**	**115**	**15**	**1,887**	

Conclusion

La valeur critique est supérieure à la valeur observée dans la méthode 2 ; 3-2 ; 3-3, donc la différence entre les moyennes n'est pas significative, et par conséquent ces méthode sont juste.par contre La valeur critique est inférieur à la valeur observée dans la méthode 3-1 n'est pas juste.

Les résultats obtenu sur la fidélité et la justesse on démontré que les méthodes d'analyse d'argent par pyroanalyse, avec tamisage à 75µm-63µm sont bien fidèle et juste, donc on peut considérer ces dernières comme exacte, par conséquent on peut dire qu'elles sont valider et peuvent être comme méthodes de substitution de la méthode 1 avec absorption atomique.

Conclusion et perspective

Mon travail au sein du Centre de recherche REMINEX filiale de MANAGEM à Marrakech, a porté dans un premier temps, sur une étude d'échantillonnage avec calcule de son incertitude par le biais de la théorie de Pierre Gy.

Par ailleurs, une comparaison de plusieurs méthodes d'analyse de l'argent ont été réalisées afin de déterminer la ou les méthodes les plus performantes et les plus efficaces.

En effet, la validation analytiques des dites méthodes ont portés sur les critères suivants : exactitude, fidélité et justesse.

- En ce qui concerne la Fidélité, nous avons conclut que toutes les méthodes sont fidèles à part la méthode N°2 de la pyroanalyse ou on a remarqué que la reproductibilité et la répétabilité de cette méthode dépasse les 20%.

- D'autre part, La justesse de nos méthodes a été vérifiée via le test de Student. Ce test a montré, en effet, que la méthode 2 de la pyroanalyse, la méthode3-2 avec tamisage à 75µm et la méthode 3-3 avec tamisage a 63µm sont juste, par contre la justesse de la méthode 3-1 avec tamisage a 90µm n'est pas vérifié.

A la lumière des résultats obtenus, on peut conclure que les méthodes de pyroanalyse et de tamisage à 75µm et 63µm sont valides et par conséquent peuvent pas être appliquées pour l'analyse de l'argent dans les échantillons géologiques.

Enfin, ce stage m'a été très utile dans la mesure où il m'a permis de prendre contact avec le monde du travail. En effet, il a été une expérience très bénéfique et opportune car il m'a permis de confronter mes connaissances théoriques à la vie pratique et professionnelle.

Annexe

- ***Méthode 1***

	Ag(ppm)			a_i	$a_i d_i$	Y_i-$\bar{Y}$	$(Y_i-\bar{Y})^2$
Y_1	1237	d_1	923	0,4254	393	473	223890
Y_2	1340	d_2	810	0,2944	238	370	137026
Y_3	1367	d_3	765	0,2487	190	343	117766
Y_4	1390	d_4	742	0,2148	159	320	102509
Y_5	1429	d_5	619	0,187	116	281	79057
Y_6	1440	d_6	608	0,163	99	270	72992
Y_7	1443	d_7	390	0,1415	55	267	71380
Y_8	1480	d_8	353	0,1219	43	230	52979
Y_9	1532	d_9	300	0,1036	31	178	31745
Y_{10}	1536	d_{10}	296	0,0862	26	174	30335
Y_{11}	1626	d_{11}	206	0,0697	14	84	7085
$Y1_2$	1631	d_{12}	156	0,0537	8	79	6268
Y_{13}	1658	d_{13}	74	0,0381	3	52	2722
Y_{14}	1676	d_{14}	56	0,0227	1	34	1168
Y_{15}	1705	d_{15}	27	0,0076	0,2	5	26

Y_{16}	1732
Y_{17}	1732
$Y1_8$	1732
Y_{19}	1787
Y_{20}	1832
Y_{21}	1832
Y_{22}	1832
Y_{23}	1833
Y_{24}	1833
Y_{25}	2048
Y_{26}	2048
Y_{27}	2132
Y_{28}	2132
Y_{29}	2150
Y_{30}	2160
moyenne	1710
W_{obs}	0,949
W_{crt}	0,927

Somme (a_id_i)	1377	-22	477
(somme (a_id_i))²	1897351	-22	477
		-22	477
		-77	5903
		-122	14842
		-122	14842
		-122	14842
		-123	15087
		-123	15087
		-338	114129
		-338	114129
		-422	177940
		-422	177940
		-440	193450
		-450	202346
		Somme $(Y_i-\bar{Y})^2$	1998915

Tableau 20 : calcul de la statistique de la loi normal pour la méthode 1

➢ ***Méthode 2***

	Fusion			a_i	a_id_j	$Y_i-\bar{Y}$	$(Y_i-\bar{Y})^2$
Y_1	1360	d_1	760	0,4254	323	366	133736
Y_2	1390	d_2	680	0,2944	200	336	112694
Y_3	1440	d_3	520	0,2487	129	286	81624
Y_4	1480	d_4	460	0,2148	99	246	60368
Y_5	1540	d_5	320	0,187	60	186	34484
Y_6	1590	d_6	250	0,163	41	136	18414
Y_7	1600	d_7	230	0,1415	33	126	15800
Y_8	1620	d_8	200	0,1219	24	106	11172
Y_9	1630	d_9	190	0,1036	20	96	9158
Y_{10}	1650	d_{10}	160	0,0862	14	76	5730
Y_{11}	1680	d_{11}	110	0,0697	8	46	2088
$Y1_2$	1690	d_{12}	90	0,0537	5	36	1274
Y_{13}	1691	d_{13}	89	0,0381	3	35	1204

Y_{14}	1720	d_{14}	60	0,0227	1	6	32
Y_{15}	1740	d_{15}	10	0,0076	0,08	-14	204
Y_{16}	1750			Somme $(a_i d_i)$	960	-24	590
Y_{17}	1780			(somme $(a_i d_i))^2$	921500	-54	2948
$Y1_8$	1780					-54	2948
Y_{19}	1780					-54	2948
Y_{20}	1790					-64	4134
Y_{21}	1810					-84	7106
Y_{22}	1820					-94	8892
Y_{23}	1820					-94	8892
Y_{24}	1830					-104	10878
Y_{25}	1840					-114	13064
Y_{26}	1860					-134	18036
Y_{27}	1940					-214	45924
Y_{28}	1960					-234	54896
Y_{29}	2070					-344	118542
Y_{30}	2120					-394	155472
moyenne	1726					Somme $(Y_i-\bar{Y})^2$	943266
W_{obs}	0,977						
W_{crt}	0,927						

Tableau 21 : calcul de la statistique de la loi normal pour la méthode 2

- ***Méthode 3-1***

	TR Ag (ppm)			a_i	$a_i d_i$	$Y_i-\bar{Y}$	$(Y_i-\bar{Y})^2$
Y_1	1660	d_1	383	0,5739	220	-257	66009
Y_2	1807	d_2	207	0,3291	68	-110	12135
Y_3	1893	d_3	87	0,2141	19	-24	578
Y_4	1920	d_4	49	0,1224	6	4	13
Y_5	1939	d_5	5	0,0399	0,2	22	480
Y_6	1943			Somme $(a_i d_i)$	313	27	716
Y_7	1969			(somme $(a_i d_i))^2$	97958	53	2767
Y_8	1979					63	3934
Y_9	2014					97	9455

Y_{10}	2043	126	15962
moyenne	1917	Somme $(Y_i-\bar{Y})^2$	112049
W_{obs}	0,874		
W_α	0.842		

Tableau 22 : calcul de la statistique de la loi normal pour la méthode 3-1

Méthode 3-2

	TR Ag (ppm)			a_i	a_id_i	$Y_i-\bar{Y}$	$(Y_i-\bar{Y})^2$
Y_1	1513	d_1	510	0,5739	293	229	52408
Y_2	1540	d_2	342	0,3291	112	202	40914
Y_3	1584	d_3	295	0,2141	63	158	24956
Y_4	1655	d_4	179	0,1224	22	86	7480
Y_5	1733	d_5	44	0,0399	2	9	86
Y_6	1776			Somme (a_id_i)	492	-34	1184
Y_7	1834			(somme $(a_id_i))^2$	242292	-93	8571
Y_8	1879					-137	18751
Y_9	1881					-139	19454
Y_{10}	2023					somme$(Y_i-\bar{Y})^2$	173804
moyenne	1742						
W_{obs}	1,394						
W_α	0,842						

Tableau 23 : calcul de la statistique de la loi normal pour la méthode 3-2

➢ ***Méthode 3-3 :***

	TR Ag (ppm)			a_i	a_id_i	$Y_i-\bar{Y}$	$(Y_i-\bar{Y})^2$
Y_1	1564	d_1	395	0,5739	227	203	41039
Y_2	1646	d_2	236	0,3291	78	120	14439
Y_3	1689	d_3	136	0,2141	29	77	5968
Y_4	1725	d_4	75	0,1224	9	41	1666
Y_5	1779	d_5	13	0,0399	1	-13	164
Y_6	1792			Somme (a_id_i)	344	-26	667
Y_7	1800			(somme $(a_id_i))^2$	118047	-34	1165

Y_8	1825
Y_9	1882
Y_{10}	1959
moyenne	1766
W_{obs}	1,438
$W_{5\%}$	0,842

-59	3499
-116	13462
somme$(Y_i-\bar{Y})^2$	82069

Tableau 24 : calcul de la statistique de la loi normal pour la méthode 3-3

➢ ***Méthode 4 :***

	Tenneur reconstitué (ppm)			ai	aidj	Yi-Ȳ	$(Yi-\bar{Y})^2$
Y_1	1592	d1	78	0,7071	55	-36	1260
Y_2	1621	d2	0	0	0	-7	45
Y_3	1670			Somme (a_id_i)	55	42	1783
moyenne	1627			(somme $(a_id_i))^2$	3021	Somme $(Y_i-\bar{Y})^2$	3089
W_{ob}	0,9780						
$W_{5\%}$	0.762						

Tableau 25 : calcul de la statistique de la loi normal pour la méthode 4