

Master Sciences et Techniques CAC Agiq
Chimométrie 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 de la méthode d'analyse de la
silice réactive dans les phosphates par
spectrophotomètre d'absorption atomique*

Présenté par:

CHAHDI Rabab

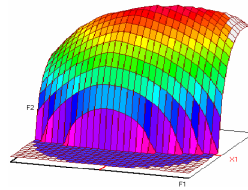
Encadré par:

-M^r. Said KOUNBACH (Laboratoire Central OCP)
- M^r. Fouad KHALIL (FST-Fès)

Soutenu le 20/06/2011, devant le jury composé de :

- P^r. F. KHALIL
- P^r. E.H.EL GHADRAOUI
- P^r. M.EL.ASRI
- P^r. A. LHASSANI
- P^r. S. KOUNBACH

**Stage effectué au laboratoire central au groupe OCP sur le site de Jorf Lasfar à
El Jadida de 01/02/2011 à 31/05/2011**



Master ST CAC Agiq

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

Nom et prénom: CHAHDI Rabab

Année Universitaire : 2010/2011

Titre: La validation de la méthode d'analyse de la silice réactive par spectrophotomètre d'absorption atomique.

Résumé

La validation est l'ensemble des procédures destinées à démontrer que les résultats obtenus sont fiables, reproductibles et que la méthode est adoptée à l'application prévue. Toutes ces procédures passeront obligatoirement par des outils statistiques basés sur des tests d'hypothèses qui permettent de prendre des décisions à partir des résultats expérimentaux.

L'objectif de ce travail réalisé au laboratoire central du groupe OCP de Jorf Lasfar, est la validation de la méthode d'analyse de la silice réactive par spectrophotomètre d'absorption atomique, en vérifiant sa normalité, sa justesse, sa fidélité, ainsi que ses limites de détection et de quantification.

En définitif, le présent stage de fin d'études revêt un caractère de complément de formation en théorie, il m'a permis d'appliquer mes connaissances théoriques, de découvrir les divers aspects d'un problème et d'envisager des solutions pratiques.

Mots clés: OCP, Validation des méthodes d'analyse, Fidélité, Justesse, Linéarité, Limite de détection, Limite de quantification, Tests statistiques, Silice, Acide phosphorique, Phosphate.



Sommaire

Introduction.....	1
Partie I: Présentation générale du groupe OCP	
I. Présentation du groupe OCP.....	2
I.1. Historique.....	2
II. Présentation du Maroc Phosphore Jorf Lasfar.....	3
III. Présentation du laboratoire central.....	4
Partie II: Etude bibliographique	
I. Généralités sur le phosphate.....	7
II. Généralités sur l'acide phosphorique.....	8
III. Généralités sur la silice.....	9
IV. Mode opératoire de différentes formes de la silice.....	14
IV.1. Détermination de la teneur en la silice par colorimétrie.....	14
IV.2. Détermination de la teneur en silice totale par gravimétrie.....	16
IV.3. Détermination de la teneur en la silice par gravimétrie (acide borique).....	18
V. Principe de spectrophotomètre d'absorption atomique.....	19
VI. Généralités sur la validation des méthodes d'analyses	20
VI.1. Introduction.....	20
VI.2. Définition de la validation.....	21
VI.3. Notions statistiques.....	21
VI.4. Critères de la validation.....	26
Partie 3: Etude expérimentale	
I. Détermination de la teneur en silice réactive par absorption atomique.....	30
I.1. Principe.....	30
I.2. Réactifs.....	30
I.3. Appareillage.....	30
I.4. Mode opératoire.....	30
I.5. Expression des résultats.....	31
I.6. Validation des résultats.....	31
34	
II. Résultats et discussions.....	32
II.1. Linéarité.....	32
II.2. Fidélité.....	40
II.3. Justesse.....	41
II.4. Suivi chronologique.....	46
Conclusion.....	47



Introduction

Dans le cadre du Master Sciences et Techniques intitulé **Chimométrie et analyses chimiques, application à la gestion industrielle de la qualité à la faculté des sciences et techniques de Fès**, les étudiants sont amenés à faire un stage de fin d'étude. J'ai effectué ce stage au laboratoire central de Maroc Phosphore, filiale de l'OCP à Jorf Lasfar, actuellement, le laboratoire accorde une nette importance à la validation, à l'évaluation de ses méthodes d'analyses et à une étude comparative fortement ciblée. Ceci permettra en effet d'adapter une démarche hautement qualifiée visant ainsi à assurer un produit de qualité incomparable prêt à envahir le marché.

Parmi les éléments qui nécessitent un suivi rigoureux, on cite la silice réactive qui occasionne une augmentation de l'érosion des équipements au cours de la fabrication de l'acide phosphorique, entartrage et bouchage des circuits et difficultés de la clarification de l'acide. Les fines particules de la silice peuvent diminuer la porosité du gâteau et réduire le drainage du gâteau diminuant ainsi la filtrabilité.

C'est dans cette perspective que nous essayons, à travers ce stage de fin d'étude de quatre mois, de valider la méthode d'analyse de la silice réactive dans le phosphate par spectrophotomètre d'absorption atomique.

Ce rapport comporte trois chapitres : une présentation générale du groupe OCP, une étude bibliographique qui traite des généralités sur la silice, des notions statistiques et des principes de bases de validation des méthodes d'analyse. Dans le troisième chapitre, on présente la partie expérimentale ainsi que les performances obtenues.

I. Présentation du groupe OCP

I.1. Historique

L'Office Chérifien des Phosphates fut créé au 7 août 1920 par le dahir qui réservera à l'état tous les droits de recherche et d'exploitation du phosphate, ainsi que le monopole des ventes de ce minerai sur le marché. L'exploitation effective du minerai ne fut entreprise qu'en 1921 dans la région d'Oued Zem. Dès cette période, l'OCP a connu une très vive expansion sans relâche grâce à la qualité du minerai extrait et à la présentation des pays demandeurs.



Malheureusement, cette expansion fut interrompue brusquement à cause de la chute des prix sur le marché mondial, ce qui conduira l'état ainsi que l'OCP à revoir leur qualité jusqu'à ce temps basé sur les entrées en devises issues en vue d'éviter d'autres crises.

L'OCP a commencé une très large industrialisation avec son activité et a créé des usines pour les dérivées du phosphates (acide phosphorique, fertilisants, etc.), ce qui constituera le noyau du groupe OCP.

Cependant, en ces dernières années, l'activité a repris grâce au dynamisme que connaît le groupe actuellement, et en développement du partenariat avec les pays importateurs manifestes en créant des entreprises mixtes, et comme cité avant, grâce à la diversification de l'activité pour passer de l'extraction pure et simple du pays et au faible coût d'exploitation.

Le groupe OCP livre aux cinq continents de la planète; ses exportations représentent 25 à 30% du commerce international du phosphate et de ses dérivés présent dans cinq zones géographiques du pays trois sites d'exportations minières: Khouribga-Youssoufia, Boucraa-Laayoun et deux sites de transformation chimique: Jorf Lasfar et Safi qui constituent un vecteur de développement régional et national important.

II. Présentation De Maroc Phosphore Jorf Lasfar [2]

Le complexe MAROC PHOSPHORE comprend plusieurs ateliers :

Atelier sulfurique :

Six unités de production d'acide sulfurique monohydrate de capacité 2.650 T/j chacune, utilisant le procédé à double absorption permettant d'obtenir de bons rendements.

Atelier phosphorique :

- 8 unités de broyage de phosphate de capacité unitaire 100T/h pour les trois unités fonctionnant selon le procédé Rhône-Poulenc (France) et 150 T/h pour les cinq autres unités fonctionnant selon le procédé OCP.
- 8 unités de production d'acide phosphorique dont 3 fonctionnent selon le procédé Rhône-Poulenc (France) de capacité unitaire 500 TP₂O₅/j et 5 selon le procédé Jorf (OCP) de capacité unitaire 700 TP₂O₅/j.
- 16 échelons de concentration de capacité unitaire 300 TP₂O₅/j.
- 4 échelons de concentration de capacité unitaire 275 TP₂O₅/j (procédé OCP).



- Décanteurs, désursaturateurs et bacs de stockage.

Atelier engrais :

Quatre unités de production de DAP dont deux peuvent produire du TSP. L'atelier des engrais a été récemment adapté pour produire du MAP granulé ainsi que des engrais NPK pour le marché local.

- ✓ Capacité en DAP : 1.400 T/j/unité
- ✓ Capacité en TSP : 1.100 T/j/unité
- ✓ Capacité en MAP : 1.200 T/j/unité.

Atelier des utilités :

- Un central thermoélectrique avec 3 groupes turboalternateurs de 37 MW chacun.
- Un réservoir d'eau douce et une station de traitement de 2.000m³/h.
- Une station de reprise d'eau de mer de 60.000m³/h.
- Une station de compression d'air.

Installations portuaires :

- Hangar de stockage de soufre solide (30000 tonnes).
- Unité de fusion filtration de soufre.
- 3 Bacs de stockage de soufre liquide (15000 tonnes chacun).
- Bacs de stockage d'acide sulfurique et de soude caustique.
- 2 Bacs atmosphériques de stockage d'ammoniac (15000 tonnes chacun).
- Station de filtration et de pompage d'eau de mer.
- Station d'ensachage des engrais destinés à l'exploitation.

Les principaux hangars et bacs de stockage.

- 1 hangar pour le soufre solide.
- 4 hangars pour le phosphate.
- 7 hangars pour les engrais.
- 2 bacs au port et 12 à l'usine pour le soufre liquide ,14 bacs pour P₂O₅.
- 2 bacs pour acide phosphorique purifié.

III. Présentations du Laboratoire Central

Le laboratoire central a pour mission générale de contribuer à la réalisation, au moindre coût des objectifs de la Direction par son contrôle et par les prestations fournies dans le domaine de la qualité des produits.

Il dispose des cellules suivantes :

- une cellule technique composée de quatre sections techniques
- une cellule de gestion qui comprend la section de gestion des équipements, la section de gestion du consommable, la section de gestion des locaux et la section de gestion du personnel.
- Une cellule de gestion de métrologie

a) Cellule technique :

Elle comprend les sections techniques qui ont pour mission d'effectuer, pour le compte des différents ateliers de Maroc Phosphore Jorf Lasfar, IMACID et EMAPHOS, des analyses chimiques, physiques et granulométriques. Environ 500 000 détermination/an sont ainsi effectuées.



- Section Phosphorique et Section Engrais :

Ces sections réalisent les analyses physico- chimiques des phosphates, des acides phosphoriques et des engrais, nécessaires pour le bon fonctionnement des ateliers phosphoriques et engrais de Maroc Phosphore Jorf Lasfar et l'atelier phosphorique d'IMACID ainsi que les analyses granulométriques des phosphates et des engrais. Ces deux sections réalisent également toutes les analyses de l'acide phosphorique et des engrais exportés.

- Section Utilités, Sulfurique et Environnement :

Cette section a la charge de réaliser les analyses nécessaires aux ateliers sulfuriques, centrales et traitement des eaux (TE) de Maroc Phosphore Jorf Lasfar et d'IMACID. Les échantillons analysés peuvent être soit de l'acide sulfurique, du soufre et des eaux des ateliers sulfuriques, de traitement des eaux soit des condensas de la centrale thermique. En outre, cette section assure le suivi des émissions des produits gazeuses et des rejets liquides et solides de tout l'Ensemble Industriel de Jorf Lasfar.

- Section Emaphos et Prétraitement :

Cette section réalise le contrôle et le suivi de produits de l'unité de prétraitement et de l'usine d'Emaphos. Elle effectue des analyses physico- chimiques et granulométriques de ces ateliers.

Par ailleurs, pour chaque Section Technique, en effectue :

- La réception des échantillons,
- La préparation des échantillons,
- La préparation des réactifs et des étalons,
- La granulométrie pour les phosphates et les engrais.

Les prestations effectuées par le laboratoire central sont réalisées pour des clients internes, qui sont les différents ateliers et services du pôle chimie Jorf Lasfar. Parfois, le laboratoire central effectue des prestations pour des clients externes soit du groupe OCP ou autre.

Différents équipements sont disponibles ainsi utilisés pour la réalisation de ces analyses à savoir :

- Les spectromètres à plasma (ICP),
- Les analyseurs automatiques du P_2O_5 et du carbone organique,
- Le spectrophotomètre d'absorption atomique,
- Les spectrophotomètres UV-VISIBLE,
- Les pH-mètres, les conductimètres, les ionomètres, les potentiographes, les densimètres automatiques, les turbidimétries, et d'autre,
- Les balances, les étuves, les fours, les turbidimétries, et d'autre,
- Les broyeurs, les tamiseuses, et d'autre.

b) Cellule gestion :

Elle comprend :

-Section de Gestion des équipements :

- de l'élaboration des budgets d'investissement (DIB),
- la réception de matériel,
- le suivi et la gestion de matériel reçu.

-Section de Gestion du matériel et des Produits et Matériel consommable :

Elle est chargée :



- de l'élaboration d'expressions des besoins pour l'approvisionnement en produits consommables,
- la réception de produits chimiques et matériel consommable,
- le suivi et la gestion de matériel consommable reçu.

-Section de Gestion du personnel :

Elle assure la gestion du personnel :

- l'élaboration et le suivi des besoins en personnel en coordination avec la section gestion de personnel,
- l'expression des besoins en formation, en coordination avec le responsable technique du laboratoire,
- le suivi des mouvements du personnel (planning des congés, pointage, absences,...).

c) Cellule de métrologie :

Elle est assurée par le responsable de métrologie, qui est responsable du suivi des actions de métrologie avec l'aide du correspondant de métrologie.



I. Généralités sur le phosphate

L'élément phosphore participe aux substances les plus indispensables des organismes vivants. On le trouve en particulier dans les acides désoxyribonucléiques (ADN) constituants des noyaux cellulaires ; il existe en outre dans la plupart des parties constituantes du règne animal et végétal.

Il se trouve également emmagasiné sous différentes formes dans la croûte terrestre avec une grande abondance (1Kg de phosphore /tonne). Ceci lui donne la 12^{ème} place dans la liste des éléments classés par abondance décroissante, précédant ainsi des éléments tels que le carbone (14^{ème}), le soufre (15^{ème}) ou l'azote (17^{ème}).

Les principales sources de phosphore sont :

- Les phosphates minéraux d'où est extraite la plus grande partie du phosphore et de ses dérivés,
- Les os, contenant 50 à 70 % de $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, qui sont utilisés dans l'industrie de la colle et de la gélatine.
- Les scories de déphosphoration de l'acier employées comme engrais.

Ces phosphates sont de types très divers mais les plus employés sont les phosphates d'aluminium et surtout de calcium ; ils se rencontrent un peu partout dans le monde. C'est à partir de ces phosphates minéraux que l'on fabrique le phosphore, l'acide phosphorique et la majeure partie des engrais phosphatés.

Le phosphate peut être associé à d'autres éléments et constitue des roches très variées. Certaines sont aussi dures que le calcaire dur ou la silice tandis que d'autres sont tendres ; certaines sont d'aspect sableux ou gréseux, d'autres sont argileux.

Les colorations sont également très diverses : les unes foncées, presque noires, les autres claires

Plus ou moins colorées en ocre, en rose etc. Ceci fait que des identifications sont faciles ; il en a été souvent commis au cours de reconnaissances géologiques.

Le phosphate marocain est un gisement sédimentaire d'origines marines constituées par des couches généralement peu inclinées sur l'horizontale et dont l'épaisseur est de quelques mètres. Les minerais bruts ont des teneurs assez variables, allant de 28% environ à 36% de P_2O_5 .

La fluoroapatite est définie par la formule chimique : $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \text{CaF}_2$. Elle est composée de deux principales familles :

- Les éléments majeurs : P_2O_5 , SiO_2 , CaO , F , SO_3 , CO_2 .
- Les éléments de traces : NaO , K_2O , Cd , Mg , Fe , Cl , Al .

II. Généralité sur l'acide phosphorique

L'acide phosphorique H_3PO_4 est produit à partir des phosphates naturels au moyen de deux grandes catégories de procédés : thermique et humide.

Procédé par voie thermique dans lequel l'acide phosphorique est produit à partir du phosphate, il consiste à oxyder le phosphate préparé au four électrique pour obtenir l'oxyde P_2O_5 qui est ensuite hydraté en acide phosphorique.



Procédé par voie humide qui consiste à attaquer directement le phosphate minéral broyé par l'acide sulfurique avec formation de l'acide phosphorique et de sulfate de calcium qui précipite. Les opérations générales de ce procédé qui est le plus utilisable pour produire H_3PO_4 existent à l'atelier phosphorique du complexe industriel de Jorf Lasfar qui comprend :

- 8 unités de broyage de phosphate ;
- 8 unités de production d'acide phosphorique dont 3 fonctionnent selon le procédé Rhône-Poulenc (France) et 5 selon le procédé Jorf (OCP) ;
- 20 échelons de concentration ;
- 1 unité de traitement d'acide phosphorique ;
- 1 unité de prétraitement d'acide phosphorique ;
- Décanteurs, désursaturateurs et bacs de stockage.

Les cinq principales phases de fabrication comprennent :

- Broyage du phosphate brut : Le broyage du phosphate brut a pour but d'augmenter la surface d'attaque du minerai par l'acide sulfurique.
- Attaque du phosphate broyé par l'acide sulfurique : Le phosphate broyé est attaqué par l'acide sulfurique concentré à 82% et l'acide phosphorique moyen (18 à 22% de P_2O_5) en milieux aqueux. Le mélange donne une bouillie.

Les principales réactions de cette attaque sont :



La somme de ces deux réactions est une réaction exothermique qui se présente comme suit:



- Filtration de la bouillie phosphorique : La filtration de cette bouillie consiste à séparer l'acide phosphorique 30% en P_2O_5 du [phosphogypse](#) via un filtre rotatif. Le produit est ensuite stocké dans des bacs de décantation.
- La concentration : La fonction de la concentration de l'acide phosphorique est de permettre l'évaporation de l'eau pour obtenir un acide titrant 54% en P_2O_5 .
- Clarification de l'acide phosphorique concentré.

III. Généralités sur la silice

a. Définition



Voici la définition de la silice ou silicium donné par le Lexique de la Cité des Sciences et de l'Industrie: « Le silicium (symbole Si) est le principal élément chimique constitutif des roches et le plus abondant sur Terre après l'oxygène. Il contient 14 protons et 14 neutrons. Il n'existe pas à l'état libre mais sous la forme de silice (SiO₂). Mêlée à d'autres éléments comme l'aluminium, la silice forme les silicates qui constituent 95 % des minéraux de la croûte terrestre.

Dans l'espace, le silicium forme des grains de poussière microscopiques abondants dans certaines nébuleuses, comme celle dont est né le système solaire. Cet élément se retrouve sous forme de silicates dans les roches de la Terre et de toutes les planètes rocheuses. Certains êtres vivants exploitent la silice pour renforcer leurs structures. Les diatomées, des algues unicellulaires très abondantes dans les eaux douces et marines, l'utilisent pour fabriquer leur enveloppe protectrice. Les graminées stockent la silice dans leurs tissus, ce qui leur confère des vertus reminéralisantes pour l'organisme humain. »

[3].

La silice ou dioxyde de silicium (de formule chimique SiO₂) occupe, parmi les oxydes, une place exceptionnelle en raison notamment de ses propriétés cristallographiques, de ses modes de genèse et son importance pétrographique ; la silice représente en effet plus de 60 % en masse de l'écorce terrestre. Elle existe à l'état libre sous forme cristalline ou amorphe et à l'état combiné sous forme de silicates. Outre son occurrence naturelle, ce minéral très dur, blanc ou transparent peut également être d'origine industrielle.

b. Propriétés physique et chimique(Si) [4]

- ✘ Forme : cristallins (cristaux très dur ou poudre micro cristalline)
- ✘ Couleur : Gris sombre
- ✘ Densité : 2,35
- ✘ Point de fusion : 1420 °C
- ✘ Semi conducteur (pur) de l'électricité
- ✘ Les groupes silanols (Si-O-H) présent en surface lui confèrent leur caractère hydrophile
- ✘ Insoluble dans l'eau et les acides (sauf HF) et solubles dans un milieu alcalin (pH > 9).

c. Propriétés physique et Chimique (SiO₂)

- ✘ Constante diélectrique : 3,8
- ✘ Résistivité volumique : 10¹⁴ à 25 °C
- ✘ Densité : 2,18
- ✘ Indice de réfraction : 1,46
- ✘ Chaleur spécifique : 750 à 25°C
- ✘ Coefficient d'expansion thermique : 0,5 – 0,75 à 20-1000°C
- ✘ Point de fusion : 1715 °C
- ✘ Insoluble dans l'eau et les acides (sauf HF) et solubles dans un milieu alcalin (pH > 9).
- ✘ Réactions chimiques



d. Impact de la silice sur le processus de production d'acide phosphorique

La silice réactive permet le contrôle du fluor libre dans l'acide phosphorique :



- Cristallisation du phosphogypse,
- Filtrabilité (productivité et rendement chimique),
- Faciès des cristaux,
- Incrustation dans les conduites de gaz,
- Incrustation sur le filtre.

e. Dérives du silicium

Le Silicium à l'état pur est rare. On le trouve sous diverses formes que l'on peut répartir en trois familles :

❖ **Silicium minéral cristallisé :**

Il s'agit de composés oxydes : la silice (SiO_2) et silicates (SiO_4^{4-} ; $\text{SiO}_4\text{H}^{3-}$; $\text{SiO}_4\text{H}_2^{2-}$; SiO_4H^3).

- La silice n'est jamais pure, elle est toujours associée à divers composants métalliques qui entrent dans la structure et font la diversité des formes rencontrées.
- Les silicates sont des anions qui se lient à divers cations métalliques (sodium, potassium, magnésium...) Silice et silicates se polymérisent spontanément en polymérisés denses.

❖ **Silicium minéral soluble : l'acide silicique**

En milieu liquide, les dérivés minéraux du silicium sont en équilibre avec des formes solubles, en particulier l'acide orthosilicique $\text{Si}(\text{OH})_4$.

- La neutralisation de l'acide par un métal alcalin (Na, K, Mg...) donne un silicate.
- La proportion de forme soluble est toujours faible en rapport à la proportion qui reste insoluble.
- L'acide silicique réagit avec le groupe amine des protéines et le groupe ester phosphate des phospholipides.

❖ **Silicium organique**

On parle de silicium organique qu'on le silicium est liée au carbone par une liaison covalente.

- Trois liaisons : Silanol : $\text{R}_3 - \text{Si} - \text{OH}$
- Deux liaisons : Silane-diol : $\text{R}_2 - \text{Si} - (\text{OH})_2$
- Une liaison : Silane triol : $\text{R} - \text{Si} - (\text{OH})_3$

Le radical R est généralement un groupement Méthyle.

La molécule principale utilisée en complémentation alimentaire est le Monométhyle Silane Trio (MMST). Les dérivés organiques du silicium sont particulièrement solubles dans l'eau.

Ils apprécient le milieu acide et supportent un pH légèrement alcalin. En milieu plus fortement alcalin, ils précipitent facilement.

Ils sont très réactifs avec le verre, les métaux.

Ils sont sensibles au chaud, au froid, aux chocs thermiques et à la lumière.

f. Utilisation industrielle du silicium

Le silicium et ses dérivés possèdent des propriétés intéressantes (transparence, solidité, conductivité, piézo-électricité) et ses applications artisanales et industrielles sont nombreuses.

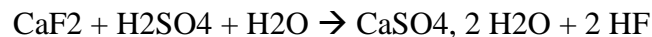
- matériaux de construction (à partir du sable)
- verre (contient plus de 60% de silice)
- silicone



- pneus, semelle, les céramiques...
- composants d'appareillages
- composant électroniques (semi-conducteurs), cellules photovoltaïques...
- la silice amorphe (E551) et divers silicates (E552 à E559) sont des additifs alimentaires antiagglomérants.

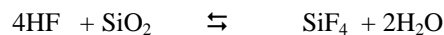
g. Silice dans les phosphates

- ✘ La silice est présente dans les phosphates sous différentes formes (SiO₂, silicates d'aluminium, quartz...)
- ✘ Pendant la réaction qui aboutit à la fabrication de l'acide phosphorique, l'acide sulfurique (H₂SO₄) réagissant avec le fluorure de calcium suivant les réactions suivantes:

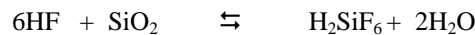


L'acide fluorhydrique HF produit réagit avec la silice réactive pour donner :

Soit: Du tétra fluorure de silicium



Soit: De l'acide fluosilicique



La silice SiO₂ se trouve généralement sous deux formes :

✚ Silice réactive :

La réactivité de la silice est le comportement de la silice dans un milieu réactionnel à des conditions bien déterminées.

La Réactivité de la silice est relative, elle dépend du :

- Milieu réactionnel
- Temps de séjour
- Température...

✚ Silice totale :

Silice Totale = Silice résiduelle + Silice Réactive

h. Formes de silice associées aux minerais de phosphates tels qu'ils sont et lavés

1 / La silice libre

- la silice quartzique : SiO₂ (bien cristallisée)



- la silixite : $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

2/ Les aluminosilicates

Constitués principalement d'Argiles, quatre familles d'argiles sont généralement identifiées dans nos minerais de phosphates :

Les Montmorillonites, les Illites, l'Attapulgitite et la Kaolinite. Ces minéraux constituent la principale source d'alumine dans les minerais de phosphates.

i. Formes de silice associées aux minerais de phosphates calcinés

1/ La silice libre

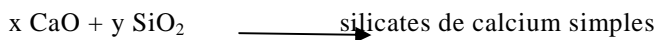
La silice Quartzique qui n'a pas réagit thermiquement.

2/ La silice combinée

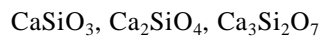
Sous forme de silicates de néoformation.

2.1/ les silicates de calcium

Générés par la réaction thermique entre CaO (due à la décarbonatation des carbonates) et la silice libre :



Plusieurs formes de silicates de calcium:



2.2/ les aluminosilicates calcinés

Ce sont des composés dus à la transformation thermique des minéraux argileux.

A partir de 800 °C formation d'aluminosilicates anhydres réfractaires généralement peu solubles en milieu phosphosulfurique.

Exemples :

Montmorillonite anhydre

Spinel (MAl_2O_4) avec M=Mg, Fe ou Cr

Mullite $2\text{SiO}_2 \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$



IV. Modes opératoires de différentes formes de la silice [5]

IV.1. Détermination de la teneur en silice par colorimétrie (Fusion alcaline)

Principe

Fusion au carbonate de sodium, dissolution en milieu acide chlorhydrique dilué en présence de fluorure de sodium, mise à pH 1,4 en présence d'acide borique et dilution, puis passage au spectrophotomètre à la longueur d'onde 795nm.

Réactifs

- Carbonate de sodium
- Acide chlorhydrique : solution environ 1 N
- Hydroxyde de sodium : solution 10 N (400 g /l)
- Hydroxyde de sodium : solution environ 1 N (40 g /l)
- Fluorure de sodium
- Acide borique : solution à 50 g /l.

Appareillage

- Matériel courant de laboratoire
- Capsule en platine pour fusion avec couvercle
- Bec à gaz ou brûleur électrique
- pH-mètre

Mode Opératoire

a. Fusion alcaline

Dans une capsule pour fusion peser à 0,5 mg près, environ 0,25 g de l'échantillon à analyser.

Ajouter 2 g de carbonate de sodium et le mélanger avec la prise d'essai.

Fondre en chauffant très modérément au début, puis plus fortement et placer le couvercle sur la capsule, maintenir le mélange en fusion pendant 15 à 20 mn, surveiller de temps en temps la bonne marche de la fusion.

b. Dissolution



Dans un bêcher en matière plastique contenant environ 30 ml d'eau distillée, placer la capsule contenant le mélange fondu. Verser de l'acide chlorhydrique dans la capsule (20 ml environ) en prenant soin de rincer le couvercle.

Laisser le mélange se dissoudre. Une fois le dégagement gazeux cesse, rincer la capsule avec de l'eau distillée.

Ajouter, 225 mg de fluorure de sodium. Agiter sur un agitateur magnétique. S'il n'est pas impossible d'obtenir une dissolution complète, ajouté à nouveau du fluorure de sodium (225 mg ou 675 mg selon la dissolution). La masse NaF ajoutée ne doit pas dépasser 900 mg.

Ajouter un volume de la solution d'acide borique.

c. Mise à pH

A l'aide d'un pH-mètre, ajuster le pH de la solution à 1.4 ± 0.1 . Utiliser pour cela soit de l'hydroxyde de sodium, en solution concentrée ou diluée, soit de l'acide chlorhydrique dilué.

Transvaser dans une fiole jaugée. Compléter le volume au trait de jauge Homogénéiser et transvaser dans un récipient en matière plastique.

La solution se conserve plusieurs semaines.

d. Dosage

Se reporter à la méthode du dosage de la silice par spectrophotométrie manuelle :

- Contrôle de pH :

Prélever 10 ml de la solution étalon de silice, les introduire dans un bécher en plastique, compléter le volume à 15 ml avec de l'eau distillée, ajouter ensuite 5 ml de la solution de molybdate et 1 ml de la solution de fluorure de sodium, homogénéiser, ajuster le pH à 1.0 ± 0.05 en ajoutant à l'aide d'une pipette graduée la quantité nécessaire d'acide sulfurique.

Noter le volume d'acide sulfurique utilisé pour corriger le pH.

- ❖ Gamme d'étalonnage :

Dans une série de bécher, introduire les volumes suivants de solution étalon de silice : 0-2-4-6-8-10 ml qui correspondent à 0,02 - 0,04 - 0,06 - 0,08 - et 0.1 mg de Si.

Ajouter dans chaque bécher la quantité d'eau nécessaire pour un volume de 15 ml, puis le volume d'acide sulfurique utilisé pour la correction du pH, mélanger 1 ml de la solution de fluorure de sodium laisser reposer 5 minutes .

e. Prise d'essai

Peser à 0.2 mg près une quantité d'échantillon contenant 1 g de P_2O_5

- Acide 50-54 % P_2O_5 : 2 g environ
- Acide 25-30 % P_2O_5 : 3.5 à 4 g environ



Placer la prise d'essai dans une fiole jaugée de 1000 ml, Compléter au volume et homogénéiser.

f. Prélèvement pour le dosage

Dans un bécher, introduire un volume de solution ne contenant pas plus de 20 mg de P_2O_5 (15 ml au maximum). La teneur en silice doit être comprise entre 0 à 20 mg.

Compléter à 15 ml avec de l'eau distillée.

Ajouter ensuite le volume d'acide sulfurique utilisé pour la correction du pH et 1 ml de la solution de fluorure de sodium, homogénéisé, laisser reposer 5 minutes.

Expression Des Résultats

$$\% \text{SiO}_2 = (m \cdot D \cdot 2,14 \cdot 100) / E$$

Soit :

- E : Masse en grammes de la prise d'essai
D : Dilution en ml
m : Masse en grammes de SiO_2

IV.2. Détermination de la teneur en silice totale par gravimétrie (Nitrate d'Aluminium)

Principe

Dosage gravimétrique basé sur l'insolubilisation de la silice par attaque à l'acide perchlorique en présence de nitrate d'aluminium pour complexer le fluor. Filtration du précipité. Calcination et pesée.

Réactifs

- Acide perchlorique
- Nitrate d'aluminium
- Acide chlorhydrique
- Eau distillée acidulée
- Solution à 1 % en volume d'acide chlorhydrique.



Appareillage

- Matériel courant de laboratoire et notamment :
- Balance analytique.
- Dessiccateur
- Bain de sable.
- Etuve réglée à 105 °C + 5°C.
- Four à moufle réglable à 900 °C.
- Capsule en platine ou creuset en porcelaine.
- Pince.

Mode Opératoire

- Peser à 0.1 mg près 3 grammes de phosphate broyé (granulométrie inférieure à 160 µm) et séché à 105 °C + 5°C.
- Introduire cette prise d'essai dans un bêcher de 250 ml.
- Ajouter 7 grammes de nitrate d'aluminium et quelques millilitres d'eau distillée.
- Agiter doucement pour faire dissoudre le nitrate d'aluminium.
- Verser lentement 25 ml d'acide perchlorique.
- Couvrir d'un verre de montre et chauffer modérément sur une plaque chauffante et sous la hotte jusqu'à la fin de dégagement des vapeurs nitreuses.
- Enlever le verre de montre et maintenir l'attaque jusqu'à mise à sec (déshydratation complète).
- Reprendre avec 20 ml d'acide chlorhydrique et 50 ml d'eau distillée.
- Couvrir d'un verre de montre et porter à ébullition pendant 5 mn.
- Laver le verre de montre et filtrer à chaud sur filtre sans cendre.
- Laver le précipité à l'eau acidulée chaude environ 200 ml en prenant soin de bien laver les bords du filtre pour éliminer les traces des perchlorates.
- Placer le filtre bien égoutté dans un creuset en porcelaine préalablement calciné et taré.
- Sécher le creuset et son contenu à l'étuve pendant 20 mn.
- Calciner dans un four réglé à 900 °C pendant au moins une heure.
- Laisser refroidir dans un dessiccateur.
- Peser.

Expression Des Résultats

$$\% \text{SiO}_2 = (M1-M0) \times 100/E$$



Soit :

- E : Poids de la prise d'essai de l'échantillon en grammes.
- Mo : Masse du creuset vide en grammes.
- M1 : masse du creuset et son contenu en grammes.

IV.3. Détermination de la teneur en silice par gravimétrie (Acide Borique)

Principe

Dosage gravimétrique basé sur l'insolubilisation de la silice en milieu acide chlorhydrique en présence d'acide borique, filtration, calcination et pesée.

Réactifs

- Acide chlorhydrique concentré p.a.
- Acide borique cristallisé très pur.

Appareillage

- Matériel courant de laboratoire et notamment :
- Balance analytique.
- Dessiccateur
- Bain de sable.
- Etuve réglée à $105\text{ }^{\circ}\text{C} + 5^{\circ}\text{C}$.
- Four à moufle réglable à $900\text{ }^{\circ}\text{C}$.
- Capsule en platine ou creuset en porcelaine.
- Pince.

Mode Opératoire

- Peser, à 0.1 mg près, environ 3 grammes de phosphate broyé tamisé à $160\text{ }\mu\text{m}$ et séché à $105\text{ }^{\circ}\text{C} + 5^{\circ}\text{C}$.
- Introduire cette prise d'essai dans un bêcher de 250 ml.
- Ajouter et mélanger 3 g d'acide borique, mouillé par 3 à 4 millilitres d'eau distillée.
- Ajouter 30 ml d'acide chlorhydrique.
- Couvrir d'un verre de montre et chauffer modérément sur une plaque chauffante et sous la hotte pendant 1 heure
- Découvrir partiellement le bêcher, chauffer plus fortement, évaporer à sec.
- Reprendre par 5 ml d'acide chlorhydrique concentré et 2 à 3 ml d'eau distillée.



- Agiter le bêcher pour humecter tout le résidu, ajouter 50 ml d'eau distillée et chauffer jusqu'à ébullition, maintenir celle-ci pendant 5 mn en agitant au cours du chauffage pour tout mettre en solution
- Filtrer et laver abondamment à l'eau chlorhydrique à 1 % sur filtre sans cendre, puis à l'eau distillée jusqu'à un volume de 400 ml.
- Placer le filtre bien égoutté dans un creuset en porcelaine préalablement calciné et taré.
- Sécher le creuset et son contenu à l'étuve pendant 20 mn.
- Calciner dans un four réglé à 900 °C pendant au moins une heure.
- Laisser refroidir dans un dessiccateur.
- Peser

Expression Des Résultats

$$\% \text{SiO}_2 = (M1-M0) \times 100/E$$

Soit :

E : Poids de la prise d'essai de l'échantillon en grammes.

Mo : Masse du creuset vide en grammes.

M1 : masse du creuset et son contenu en grammes.

V. Principe de spectrophotométrie d'absorption atomique [6]

La spectrométrie par absorption permet de doser une soixantaine d'éléments chimiques à l'état de traces (quelques mg/litre). L'analyse se base sur l'absorption des photons par des atomes à l'état fondamental, et on utilise à cet effet, en général, des solutions sauf dans le cas des hydrures.

Il est à noter que pour chaque série d'analyses, trois lectures successives sont effectuées pour chaque solution à mesurer, la moyenne de ces trois lectures a constitué la mesure, Une courbe d'étalonnage a été établie et un blanc, constitué des acides utilisés pendant l'attaque.

Pour éliminer les interférences qui peuvent exister, nous avons utilisé une correction background et un modificateur de matrice constitué d'un mélange de 0,8 ml de nitrate de palladium à 0,2% et de 0,2 ml de nitrate de magnésium à 1%

La spectrométrie d'absorption atomique travaille avec deux procédés différents :

- la flamme : pour l'analyse des éléments en abondances, le gaz utilisés est l'acétylène-protoxyde.
- le four : pour l'analyse des éléments à l'état de traces, il utilise l'Argon comme gaz.

La différence entre les deux méthodes c'est que la SAA avec four est plus sensible que SAA avec flamme.

➤ La loi d'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 .



$$A = \log I_0/I = \epsilon.l.c$$

Où:

A: absorbance.

I : intensité après absorption par les atomes.

I_0 : intensité initiale de la source lumineuse.

Unités :

A : sans

c : mol/l et l : cm

ϵ : l/mol.cm

➤ *Appareillage*

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

- **La lampe à cathode creuse :**

Elle est constituée par une enveloppe de verre scellé sous vide 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 et réalisé à l'intérieur de l'ampoule qui est ensuite remplie d'un gaz rare sous une pression de quelques mmHg.

- **Le bruleur :**

L'échantillon à analyser est en solution. Celle-ci est aspirée au moyen d'un capillaire par le nébuliseur. Une fois l'échantillon est injecté dans le four à graphite. Il subit les transformations suivantes :

- 1- Evaporation : une augmentation de la température jusqu' à 110°C pour l'élimination de l'eau.
- 2- Calcination : une augmentation de la température jusqu' à 500 °C pour la destruction du reste de la matière organique.
- 3- Atomisation : une augmentation de la température jusqu' à 2600°C. Les éléments sont à l'état atomique.

- **Monochromateur avec détecteur :**

Le monochromateur va sélectionner une longueur d'onde particulière du spectre de la cathode creuse.

VI. Généralités sur la validation des méthodes d'analyses

VI.1. 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 à l'expression d'un résultat d'analyse qu'il faudra valider pour pouvoir disposer enfin d'une donnée analytique.



On a pour habitude de regrouper ces opérations élémentaires en quelques étapes principales, 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 des ouvrages généraux, des ouvrages consacrés à un domaine d'application particulier ou dans les très nombreux ouvrages, plus spécialisés, qui permettent d'approfondir l'étude de telle ou telle méthode. Mais il est important de remarquer ici que la méthode d'analyse correspond à une combinaison choisie des différentes étapes, que ces étapes sont interdépendantes et qu'il faut les prendre globalement en compte, s'il s'agit par exemple de valider la méthode. La méthode choisie pour l'étape de traitement de l'échantillon analytique est en particulier étroitement liée au choix qui aura été fait pour la méthode de mesure et, si l'on est confronté au choix d'une méthode d'analyse, la réflexion devra donc simultanément porter sur ces 2 étapes, en ayant bien conscience du verrou que l'étape de traitement de l'échantillon constitue pour l'analyse [7].

VI.2. Définition de la validation [8]

Objectifs : avoir une méthode juste (sans biais) et connaître sa fidélité (répétabilité)

Moyens : estimation puis élimination du biais de la méthode

La norme ISO/CEI 17025 définit la validation comme étant « **la confirmation par examen et fourniture de preuves réelles que les exigences particulières d'un usage projeté donné sont remplies** ».

Une validation n'est pas une opération que l'on effectue une seule fois, plus les conséquences d'un résultat sont importantes, plus la rigueur de la validation doit être poussée.

L'intégration, par un laboratoire d'une méthode validée par un tiers peut, le cas échéant, être réalisée par une validation simplifiée. Cela suppose toutefois que le personnel de laboratoire ait suffisamment d'expérience en la matière.

VI.3. Notions statistiques [9]

i. La moyenne :

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

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

ii. La Variance :

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

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



iii. Ecart type :

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

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

iv. Intervalle de confiance :

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

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

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

v. Les tests statistiques :

➤ Test d'homogénéité des variances :

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

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

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

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

Le critère de Cochran ne teste que la plus forte valeur d'un ensemble de variances (ou ses écart types associés), c'est donc un test unilatéral de valeur aberrante.

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

➤ Test de Fisher :

En général, la loi de Fisher est utilisée :

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



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

Selon l'inégalité suivante :

$$\frac{S_1^2}{S_2^2} > F(\alpha, v_1, v_2)$$

α : risque de première espèce souvent pris égal à 5%

v_1 : degré de liberté de S_1^2 ; v_2 : degré de liberté de S_2^2

La valeur de $F(\alpha, v_1, v_2)$ est lue sur la table de Fisher Snedecor (voir annexe). Le test de Fisher est significatif lorsque l'inégalité ci-dessus est vérifiée.

➤ Test de Student :

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

$$\frac{|X - A|}{S} \leq t_{(p, v)}$$

(Avec $p = 1 - \alpha$; avec α = risque d'erreur)

vi. Les cartes de contrôle :

Les cartes de contrôle sont des outils utilisés pour contrôler la stabilité d'une méthode d'analyse dans le temps.

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

Pour faciliter cette prise de décision, des limites de contrôle sont dessinées de chaque côté de la valeur attendue. Il faut que les réponses restent entre ces limites. En complément, on définit les règles qui permettent de décider si la répartition n'est plus aléatoire et les actions correctrices à entreprendre pour revenir à une situation normale.

Initialement, les cartes de contrôle ont été proposées vers 1920 par Shewart pour le contrôle des processus industriels de fabrication. Le point de départ de ces travaux consiste à supposer qu'un système de mesure est stable s'il ne présente que des variations aléatoires autour d'une valeur de référence et que l'amplitude de ces variations, mesurées en nombre d'écart-types, reste entre des limites fixées. On dit alors qu'il est sous contrôle statistique.

La théorie sous-jacente aux cartes de contrôle est que les mesures obtenues sous maîtrise statistique doivent se répartir selon la loi normale. Celles qui sont en dehors des limites de contrôle sont des mesures qui ont une très faible probabilité d'existence et sont équivalentes à des données aberrantes.

D'un point de vue pratique, on prend comme valeur cible la moyenne arithmétique du matériau de référence, calculée sur un grand nombre de répétitions. On peut aussi utiliser un matériau ayant servi dans un essai d'aptitude. Les limites de contrôle supérieur et inférieur (LCS et LCI) vont être calculées de façon différente si chaque point est obtenu à l'aide d'une seule mesure ou de m répétitions. En effet, il est souvent conseillé d'utiliser un contrôle basé sur des mesures répétées, plutôt que sur des mesures isolées.



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

$$LCS = \bar{X} + 3 S \qquad LCI = \bar{X} - 3 s$$

$$LSS = \bar{X} + 2 S \qquad LSI = \bar{X} - 2 s$$

Avec s écart-type défini par :

$$s = \sqrt{\frac{\sum (X_i - \bar{X})^2}{(n-1)}}$$

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

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

Avec \bar{X} moyenne défini par :
$$\bar{X} = \frac{\sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m X_{ij}}{n \cdot m}$$

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

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

Un point délicat est de prévoir la fréquence de passage du matériau de contrôle. Afin d'économiser le nombre d'analyses, on peut rédiger une procédure évolutive qui permet de diminuer la fréquence aussi longtemps que le système de mesure reste stable. Il est en effet classique de constater une amélioration de la stabilité au bout de quelque temps qui indique une meilleure maîtrise, il est donc logique d'en tenir compte. De toute façon, il faut prévoir au moins un contrôle, toutes les fois qu'on utilise la méthode.

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

- Le Test de normalité

▣ Test de normalité :

❖ Définition

Une variable aléatoire quantitative est dite normale quand ses variations résultent de causes :

- Nombreuses
- Indépendantes
- Aucune prépondérante par rapport à l'ensemble
- Additives

❖ Importance de la normalité :



Pour une méthode de mesure, c'est important de vérifier la normalité car :

- ✚ c'est la seule façon de prouver que les grandeurs d'influence (causes de variation du résultat) sont suffisamment maîtrisées.
- ✚ Si le contrôle n'est pas normal, cela signifie la plupart du temps que certaines grandeurs d'influence ne sont pas suffisamment maîtrisées et alors le rôle du statisticien est d'aider l'expérimentateur à :
 - Trouver les grandeurs d'influences perturbantes
 - Imaginer des solutions techniques permettant de mieux maîtriser ces grandeurs d'influence.
 - Vérifier qu'avec ces modifications techniques, on obtient bien des distributions normales lorsqu'on effectue des répétitions de la mesure sur le même échantillon

VI.4. Critères de validations

i. Généralités et Définitions

L'environnement actuel des entreprises est, entre autre, constitué :

- de clients de plus en plus exigeants ;
- d'un besoin de services associés de plus en plus important ;
- d'une concurrence de plus en plus forte ;
- d'un marché de plus en plus international ;
- d'un contexte économique de plus en plus incertain.

Pour s'adapter à cette évolution, l'entreprise moderne dispose d'une arme : la qualité.

La qualité peut être définie comme l'adéquation maximum entre les besoins du client et le produit proposé en matière de coûts, de performances et de délais. Pour obtenir la qualité il faut donc :

- Bien détecter les besoins du client et s'assurer qu'il a exprimé toutes ses exigences.
- Toujours avoir à l'esprit la capacité de l'entreprise à fournir le produit commandé en termes de coût, de performance et de délai.
- Mesurer la satisfaction des clients, analyser et améliorer le fonctionnement de l'entreprise et ses prestations dès que nécessaire.

Pour être sûr que la qualité demandée est effective, l'assurance de la qualité permet de fournir des preuves objectives que le produit ou service satisfait ou peut satisfaire les besoins du client (les exigences spécifiées). La validation de méthode est ainsi une composante essentielle des mesures



qu'un laboratoire devrait mettre en œuvre pour lui permettre de produire des données analytiques fiables.

Une validation dépend du cadre que l'on se donne (des critères) et se fait toujours en fonction de celui-ci.

Par exemple :

-Valider un protocole de production : on vérifie que les étapes d'un protocole sont bien effectuées lors de la production d'un objet.

-Valider un travail : on vérifie la cohérence du travail, on regarde s'il ne comporte pas d'erreurs, d'oublis, etc.

-Valider une méthode d'analyse : on vérifie que la méthode est fidèle, juste, linéaire, robuste...

Les critères de validation les plus souvent cités sont :

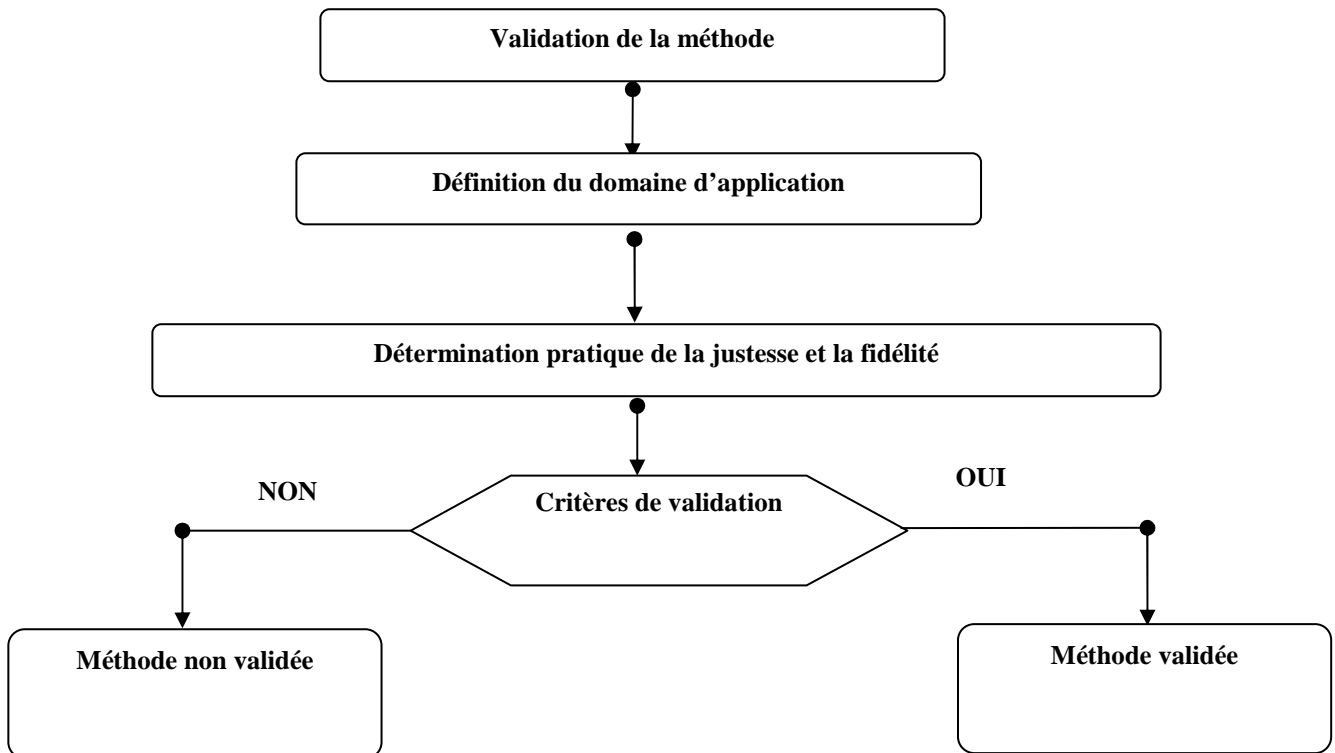
- Justesse
- Répétabilité
- Reproductibilité
- Linéarité
- Limite de détection, Limite de quantification.

Une fois la méthode mise en application, le laboratoire doit employer des moyens de contrôle et de raccordement qui permettent de surveiller la qualité des résultats obtenus.

La mise en œuvre de la validation passe par 3 étapes, dans lesquelles figurent des objectifs. Pour remplir ces objectifs, le laboratoire dispose d'outils de validation. Ces outils sont parfois multiples pour un objectif donné, et sont adaptés à différentes situations. Il incombe au laboratoire de faire le choix pertinent des outils, les plus adaptés à la méthode à valider.

Avant d'être validé, une méthode d'analyse doit subir une démarche de validation comportant plusieurs étapes, ci après on propose une représentation résumée de ces étapes sous forme d'organigramme :

Organigramme de la validation d'une méthode d'analyse



La validation est une étape qui sert à suivre un ensemble d'opérations et processus afin de répondre à des critères dont l'objectif est de déterminer et d'évaluer la fiabilité et l'efficacité de la méthode proposée. Les critères pouvant être appliqués dans le cas de nos méthodes d'analyse sont les suivants :

- Domaine d'application
- Seuil de quantification
- Seuil de détection
- Linéarité
- Fidélité
- Justesse

Nous proposons des définitions de quelques normes relatives à ces critères :

➤ **Domaine d'application de la méthode. (Réf. WELAC Guide Eurachem N°1-1993)**

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.

➤ **Seuil de détection (NF V 03-110)**

Plus petite concentration ou teneur de l'analyte pouvant être détectée, mais non quantifiée, dans les conditions expérimentales décrites de la méthode.

$$LD = (b + 3 \cdot S_b) / a$$

Avec :

- b** : l'ordonnée à l'origine
- S_b** : l'écart type de l'ordonnée à l'origine



a : la pente

➤ **Seuil de quantification (NF V 03-110)**

Plus petite concentration ou teneur de l'analyte pouvant être quantifiée avec une incertitude acceptable, dans les conditions expérimentales décrites de la méthode.

$$LD = (b + 10 \cdot S_b) / a$$

Avec :

b : l'ordonnée à l'origine

S_b : l'écart type de l'ordonnée à l'origine

a : la pente

➤ **Justesse (NF ISO 5725-1)**

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

➤ **Utilisation des ajouts dosés / recouvrement [10]**

En l'absence de matériaux de référence, ou pour étayer les études à partir de matériaux de référence, le biais peut être étudié grâce à des ajouts dosés et à l'étude de recouvrement. Un matériau d'essai type est analysé par la méthode à valider à la fois dans son état d'origine et après ajout dosé d'une masse connue de l'analyte. La différence entre les deux résultats, exprimée en proportion de la masse ajoutée est appelée recouvrement de substitution ou parfois recouvrement marginal.

Des recouvrements sensiblement différents de 1 indiquent qu'un biais affecte la méthode. Au sens strict, les études de recouvrement ici décrites n'évaluent que le biais dû aux effets s'exerçant sur l'analyte ajouté; les mêmes effets ne s'appliquent pas nécessairement dans la même mesure à l'analyte natif, et des effets supplémentaires peuvent s'appliquer sur lui. Les études d'ajouts dosés et de recouvrements sont par conséquent fortement sujettes. Des méthodes concernant la manipulation des données de l'ajout dosé/recouvrement ont été traitées en détail ailleurs.

Le principe du test statistique consiste à calculer le taux de recouvrement par la formule suivante :

$$\text{Recouvrement } Y\% = \text{Quantité retrouvée} / \text{Quantité introduite} \times 100$$

➤ **Fidélité (NF ISO 5725-1)**

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

- La fidélité dépend uniquement de la distribution des erreurs aléatoires et n'a aucune relation avec la valeur vraie ou spécifiée.
- La mesure de fidélité est exprimée en termes d'infidélité et elle est calculée à partir de l'écart type des résultats d'essai. Une fidélité moindre est reflétée par un plus grand écart type.
- Le terme « Résultats d'essai indépendants » signifie des résultats obtenus d'une façon non influencée par un résultat précédent sur le même matériau d'essai ou similaire. Les mesures quantitatives de la fidélité dépendent de façon critique des conditions stipulées. Les conditions de répétabilité sont des ensembles particuliers de conditions extrêmes.

➤ **Conditions de répétabilité (NF ISO 5725-1)**

Conditions où 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.

➤ **Condition de reproductibilité (NF ISO 5725-1)**

Conditions où les résultats d'essai sont obtenus par la même méthode sur des individus d'essais identiques dans différents laboratoires, avec différents opérateurs, utilisant des équipements différents.

Ce troisième chapitre fait l'objet de la partie expérimentale qui consiste à valider la méthode d'analyse de la silice réactive dans le phosphate par spectrophotomètre d'absorption atomique.

Nous allons donc présenter les différentes analyses effectuées et nous déduisons les performances obtenues d'après le protocole choisi.

I. Détermination de la teneur en silice réactive par spectrophotomètre d'absorption atomique

I.1. Principe

Mesure de la teneur en silice réactive par spectrophotométrie d'absorption atomique dans une flamme protoxyde d'azote - acétylène Longueur d'onde 251,6 nm.

I.2. Réactifs

- H_3PO_4 concentré
- H_2SO_4 concentré
- HF concentré 40%

La solution d'attaque est préparée comme suit :

- 286.5 ml d' H_3PO_4 + 22 ml HF + 10,6 ml H_2SO_4 + 468.7 ml H_2O
- Solution standard de Si 10000 ppm

I.3. Appareillage

- Fioles jaugées en polyéthylène de 250 ml et 100 ml
- Entonnoir conique en polyéthylène de 70cm de diamètre
- Etuve réglée à $60^\circ\text{C} \pm 5^\circ\text{C}$
- Flacon de 100 ml en plastique
- Appareil d'absorption atomique
- Balance de précision
- Matériel courant de laboratoire

I.4. Mode Opératoire

g. Prise d'essai

✚ Peser 0,5 g d'échantillon de phosphate broyé et séché.

h. Attaque



- Introduire la prise d'essai dans une fiole jaugée en polyéthylène de 250 ml. Ajouter 20 ml de la solution d'attaque puis fermer hermétiquement la fiole et la placer dans une étuve réglée à $60^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$ pendant deux heures. Après refroidissement, compléter au trait de jauge avec de l'eau distillée. A l'aide d'un entonnoir en polyéthylène muni d'un filtre plissé, filtrer la solution dans un flacon en plastique ou fiole de 100 ml en prenant soin de jeter les premiers ml de rinçage (éviter tout contact avec la verrerie). La solution est prête pour le dosage de SiO_2 réactive par spectrophotomètre d'absorption atomique.

i. Analyse

- solution mère de silice à 1 g/l de Si

Les solutions étalons sont préparées dans des fioles jaugées de 250 ml en polyéthylène, à partir de la solution mère à 1 g/l de la façon suivante :

Tableau 1 : Préparation des solutions étalons

	T₀	T₁	T₂	T₃	T₄
Concentrations des solutions à préparé En mg/l	0	5	20	40	50
Volume de la solution mère en ml	0	1.25	5	10	12.5

- Passage à l'appareil

Mesurer l'absorbance des étalons et des solutions à analyser en se conformant aux consignes d'utilisation de l'appareil d'absorption atomique.

1.5. Expression Des Résultats

La teneur de la silice réactive des phosphates est donnée comme suit :

$$\% \text{SiO}_2 = A * K / PE$$

- K : Facteur de dilution = 0.0535
A : Absorbance
PE : Prise d'essais de l'échantillon

1.6. Validation Des Résultats

Pour vérifier la bonne atomisation des échantillons et la stabilité du système, on place un standard de contrôle SiO_2 -QC, dans chaque série d'analyses. Si le standard de contrôle donne une valeur en défaut, les résultats ne sont pas acceptés et les échantillons doivent être analysés de nouveau après correction et recalibration de l'appareil.



L'étude statistique des valeurs des standards de contrôle détermine les seuils d'alarme et de rejet.
Le seuil d'alarme se situe à deux déviations standard de la moyenne des valeurs des standards de contrôle.
Le seuil de rejet se situe à trois déviations standard de la moyenne des valeurs du standard de contrôle.

II. Résultats et discussion

II.1. Linéarité

La linéarité d'une procédure d'analyse (SAA) est sa capacité (à l'intérieur d'un certain intervalle) d'obtenir des résultats directement proportionnels à la concentration de la substance à quantifier dans l'échantillon.

a) Régressions linéaires :

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

Le dosage du SiO₂ est répété 4 fois pour chaque étalon de travail (5, 20, 40, 50, 100mg/l)

Les mesures sont regroupées dans le tableau 2.

On a : **X_{ij}** : La concentration de SiO₂ dans l'étalon de travail.

Y_{ij} : La concentration de SiO₂ mesuré.

Tableau 2 : Application de la linéarité (Régression linéaire)

niveau	X _{ij}	Y _{ij}	(X _{ij} - \bar{X})	(X _{ij} - \bar{X}) ²	(Y _{ij} - \bar{Y})	(Y _{ij} - \bar{Y}) ²	(X _{ij} - \bar{X})(Y _{ij} - \bar{Y})
1	5,00	4,4915	-38	1444	-38,7010	1497,76	1470,6363



	5,00	4,5335	-38	1444	-38,6590	1494,51	1469,0403
	5,00	4,1869	-38	1444	-39,0056	1521,43	1482,2111
	5,00	4,1830	-38	1444	-39,0095	1521,74	1482,3593
2	20,00	19,4138	-23	529	-23,7787	565,42	546,9091
	20,00	19,5844	-23	529	-23,6081	557,34	542,9853
	20,00	20,2092	-23	529	-22,9833	528,23	528,6149
	20,00	20,0829	-23	529	-23,1096	534,05	531,5198
3	40,00	40,3584	-3	9	-2,8341	8,03	8,5022
	40,00	40,5688	-3	9	-2,6237	6,88	7,8710
	40,00	41,3170	-3	9	-1,8755	3,52	5,6264
	40,00	41,2718	-3	9	-1,9207	3,69	5,7620
4	50,00	50,9825	7	49	7,7900	60,68	54,5303
	50,00	50,8117	7	49	7,6192	58,05	53,3347
	50,00	50,9736	7	49	7,7811	60,55	54,4680
	50,00	50,8494	7	49	7,6569	58,63	53,5986
5	100,00	99,8902	57	3249	56,6977	3214,63	3231,7715
	100,00	99,6687	57	3249	56,4762	3189,57	3219,1460
	100,00	100,6629	57	3249	57,4704	3302,85	3275,8154
	100,00	99,8089	57	3249	56,6164	3205,42	3227,1374
	43	43,1925		21120		21393,00	21251,8392
	X	F		SCE_x		SCE_y	SCE_{xy}

Avec :

SCE_x : Somme des carrés des écarts pour x_{ij}

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

SCE_y : Somme des carrés des écarts pour y_{ij}

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

SCE_{xy} : Somme des produits des écarts

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

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

Tableau 3 : Calculs des paramètres



\bar{X}	\bar{Y}	SCE _x	SCE _y	SPE _{xy}	S _r ²	N
43	43,1925	21120	21393,005	21251,8392	0,472405	20

a1	S ² _{a1}	b1	S ² _{b1}	r1
1,006242	2,2E-05	-0,07597	0,064978103	0,99980124

Avec :

a : la pente
$$a = \frac{SPE_{xy}}{SCE_x}$$

b : l'ordonnée à l'origine
$$b = \bar{Y} - a\bar{X}$$

N : nombre total des mesures
$$N = n.p$$

r : coefficient de corrélation
$$r = \frac{SPE_{xy}}{\sqrt{SCE_x SCE_y}}$$

S_a : l'écart type de la pente
$$S_a = \sqrt{s^2 / SCE_x}$$

S_b : l'écart type de l'ordonnée à l'origine
$$S_b = \sqrt{Sr \left(\frac{1}{N} + \frac{\bar{x}^2}{SCE_x} \right)}$$

S_r : l'écart type des résidus
$$S_r = \sqrt{\frac{SCE_y - a^2 SCE_x}{N - 2}}$$

Tableau 4 : Intervalle de confiance sur la pente

a1	S _{a1}	N	t(99%,N-2)	t(99%,N-2).Sa1	a1 min	a1 max
----	-----------------	---	------------	----------------	--------	--------



1,006242	0,00473	20	2,8784405	0,013613434	0,992629	1,019856
----------	---------	----	-----------	-------------	----------	----------

Avec :

$$IC = a \pm t(99\%, N-2) \cdot S_{a1}$$

Tableau 5 : Intervalle de confiance sur l'ordonnée à l'origine

b1	S _{b1}	N	t(99%,N-2)	t(99%,N-2).S _{b1}	b1 min	b1 max
-0,07597	0,25491	20	2,8784405	0,733737585	-0,80971	0,65777

Avec :

$$IC = a \pm t(99\%, N-2) \cdot S_{b1}$$

Tableau 6 : Détermination de la limite de la détection et de la quantification

LD	0,68448
LQ	2,45777

Interprétation :

La limite de détection LD est égale à 0,68 donc on peut dire que la concentration de SiO₂ qu'on peut détecter est de l'ordre de 0,68mg/l.

De même pour la limite de quantification LQ qui est égale à 2,46 c'est-à-dire que la concentration de SiO₂ qu'on peut mesurer avec précision est de 2,46mg/l.

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

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

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

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

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

Avec :

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



S_l^2 : variance de régression (linéaire)
 S_r^2 : variance résiduelle
 $F(\alpha; 1; N-2)$ lu dans la table de Fisher
 α : risque d'erreur ($\alpha=5\%$)
 N : nombre total de résultat.

Et :

SCEr : Somme des carrés des écarts résiduels

$$SCEr = \sum_{i=1}^p \sum_{j=1}^{n_j} (Y_{ij} - \hat{Y}_{ij})^2$$

SCEI : Somme des carrés des écarts dus à la régression

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

SCEt : Somme des carrés des écarts à la moyenne

$$SCEt = SCEr + SCEI$$

S_l^2 : variance de régression (linéaire)

$$S_l^2 = \frac{SCEI}{l}$$

S_r^2 : variance résiduelle

$$S_r^2 = \frac{SCEr}{N-2}$$

Test

- Si cette inégalité est vérifiée ou si le test est significatif $F_1 > F(\alpha; 1; N-2)$ on conclut à l'existence d'une pente, donc à une dépendance linéaire au seuil de probabilité considéré (risque α).
- Si le rapport F_1 est inférieur à la valeur critique $F(\alpha; 1; N-2)$ on ne peut pas valider le modèle linéaire.

Les résultats trouvés sont regroupés dans le tableau suivant :

Tableau 7 : Résultats pour la vérification de l'existence d'une pente significative

niveau	X _{ij}	y _{ij}	\hat{Y}_{ij}	$(\hat{Y}_{ij} - Y_{ij})^2$	$(\hat{Y}_{ij} - \bar{Y})^2$
1	5,00	4,4915	4,9552	0,2151	1462,0843
	5,00	4,5335	4,9552	0,1779	1462,0843
	5,00	4,1869	4,9552	0,5904	1462,0843
	5,00	4,1830	4,9552	0,5964	1462,0843
2	20,00	19,4138	20,0489	0,4033	535,6251
	20,00	19,5844	20,0489	0,2157	535,6251



	20,00	20,2092	20,0489	0,0257	535,6251
	20,00	20,0829	20,0489	0,0012	535,6251
3	40,00	40,3584	40,1737	0,0341	9,1127
	40,00	40,5688	40,1737	0,1561	9,1127
	40,00	41,3170	40,1737	1,3071	9,1127
	40,00	41,2718	40,1737	1,2058	9,1127
4	50,00	50,9825	50,2362	0,5570	49,6137
	50,00	50,8117	50,2362	0,3313	49,6137
	50,00	50,9736	50,2362	0,5438	49,6137
	50,00	50,8494	50,2362	0,3761	49,6137
5	100,00	99,8902	100,5483	0,4331	3289,6897
	100,00	99,6687	100,5483	0,7736	3289,6897
	100,00	100,6629	100,5483	0,0131	3289,6897
	100,00	99,8089	100,5483	0,5467	3289,6897
	43	43,1925		8,5033	21384,5015
	\bar{X}	\bar{Y}		SCEr	SCEI

Tableau 8 : Test de Fisher pour la validité de la régression

sources de variation	SCE	DDL	Variances	FI	F(1%,1 ,N-2)
résiduelle	8,50329625	23	0,36970853	57841,51479	8,28541954
régression (linéaire)	21384,5015	1	21384,5015		
totale	21393,0048	24	891,375202		

Avec :

$$\hat{Y}_{ij} = ax_{ij} + b$$

Interprétation :

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

✚ Vérification de la validité de la droite de régression:

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

$$F_{nl} = S_{nl}^2 / S_e^2 < F(\alpha, p-2; N-p)$$



Avec :

- S_{nl}^2 : variance due à l'erreur du modèle (non linéaire)
- S_e^2 : variance expérimentale
- $F(\alpha, p-2; N-p)$ lu dans la table de Fisher
- α : risque de première espèce ($\alpha=5\%$)
- N : nombre total de résultats
- p : nombre de niveau

Et : **SCEe** : Somme des carrés des écarts dus à une erreur expérimentale

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

SCEnl : Somme des carrés des écarts dus à une erreur de modèle

$$SCEnl = \sum_{i=1}^p \sum_{j=1}^{n_j} (\bar{y}_i - \hat{y}_i)^2$$

S_e^2 : variance expérimentale

$$S_e^2 = \frac{SCEe}{N-p}$$

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

$$S_{nl}^2 = \frac{SCEnl}{p-2}$$

Test

- ➔ Si cette inégalité est vérifiée ($F_{nl} < F(\alpha, p-2; N-p)$) ou si le test n'est pas significatif l'erreur du modèle est négligeable ; le domaine de linéarité est considéré comme valide au seuil de probabilité considéré.
- ➔ Si le rapport F_{nl} est supérieur à la valeur critique $F(\alpha, p-2; N-p)$ le domaine choisi n'est pas linéaire alors il faut le réduire. Dans ce cas, il est recommandé de décaler la dernière solution étalon et de refaire le test.

Les résultats trouvés sont regroupés dans le tableau suivant :

Tableau 9 : Résultats pour la vérification de la validité de la droite de régression

niveau	X _{ij}	Y _{ij}	Ŷ _{ij}	\bar{Y}	(Y _{ij} - \bar{Y}) ²
1	5,00	4,4915	4,9552	7,3617	8,2383
	5,00	4,5335	4,9552		7,9989
	5,00	4,1869	4,9552		10,0796
	5,00	4,1830	4,9552		10,1044
2	20,00	19,4138	20,0489	28,1607	145,2522
	20,00	19,5844	20,0489		149,3934
	20,00	20,2092	20,0489		408,4118
	20,00	20,0829	20,0489		403,3229
3	40,00	40,3584	40,1737	28,1607	1628,8005
	40,00	40,5688	40,1737		1645,8275



	40,00	41,3170	40,1737		1707,0945
	40,00	41,2718	40,1737		1703,3615
4	50,00	50,9825	50,2362	47,0713	2599,2153
	50,00	50,8117	50,2362		2581,8289
	50,00	50,9736	50,2362		2598,3079
	50,00	50,8494	50,2362		2585,6615
	50,00	50,8494	50,2362		2585,6615
5	100,00	99,8902	100,5483	90,1760	9978,0521
	100,00	99,6687	100,5483		9933,8498
	100,00	100,6629	100,5483		10133,0194
	100,00	99,8089	100,5483		9961,8165
	43	43,1925		35,2718	58199,6367
	\bar{X}	\bar{Y}		Syi	SCEe
		Sy			
		33,5551429			

Tableau 10 : Test de Fisher pour la validité de la droite de régression

sources de variation	SCE	DDL	Variances	Fnl	F(1%,p-2 ,N-p)
résiduelle	22,9375804	18	1,27431002	4,99802941	5,416964863
expérimentale	58199,6367	15	3879,97578		
erreur modèle (non linéaire)	58176,6991	3	19392,233		

Interprétation :

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

II.2. Fidélité

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

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

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

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

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



Test

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

On prend une série de 10 mesures, avec trois essais par jours. les résultats sont regroupés dans le tableau suivant :

Tableau 11 : Application de la fidélité

Date	Essais N°1	Essais N°2	Essais N°3	Effectif	Moyenne	Ecart type	Variance
28/02/2011	1,5012	1,532	1,5211	3	1,52	0,016	0,00024
01/03/2011	1,611	1,5083	1,5514	3	1,56	0,052	0,00266
02/03/2011	1,6302	1,6157	1,5589	3	1,60	0,038	0,00142
03/03/2011	1,6259	1,5871	1,6695	3	1,63	0,041	0,00170
04/03/2011	1,526	1,5679	1,5215	3	1,54	0,026	0,00065
07/03/2011	1,4042	1,458	1,4299	3	1,43	0,027	0,00072
08/03/2011	1,5464	1,5540	1,6090	3	1,57	0,034	0,00117
09/03/2011	1,4600	1,4800	1,4900	3	1,48	0,015	0,00023
10/03/2011	1,6148	1,5752	1,5802	3	1,59	0,022	0,00047
11/03/2011	1,432	1,4684	1,5368	3	1,48	0,053	0,00283
							0,062602067

Tableau 12 : Test de Cochran et calculs des paramètres de fidélité

	Valeurs obtenues	Valeur critique de C 5%	Conclusion
Somme des variances	0,01209810		



Variance max	0,00283109		
C calc	0,234011337	0,454	Acceptable
Variance de répétabilité	0,00120981		
Variance entre les moyennes	0,003919019		
Ecart type de répétabilité	0,034782328		
Ecart type de reproductibilité	0,16499448		

Interprétation:

On a trouvé que le facteur de C calculé (**0,234**) est inférieur ou égal au facteur lu avec un risque α de 5% (**0,454**) alors la variance testée est considérée comme correcte. On peut dire que la méthode est fidèle.

II.3. 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 au préalable.

Dans l'absence de cette dernière, on utilise la méthode des ajouts dosés. Pour le calcul du taux de recouvrement on a opéré comme suit :

- 25ml de la solution d'échantillon + 5ml de standard (5mg/l)
- 25ml de la solution d'échantillon + 10ml de standard (10mg/l)
- 10ml de la solution d'échantillon + 20ml de standard (5mg/l)

Le calcul de la concentration théorique de SiO_2 nécessite l'utilisation de la formule suivante :

$$m_1 + m_2 = m_3$$

$$C_1V_1 + C_2V_2 = C_3V_3$$

Avec :

C_1 : concentration de la solution d'échantillon seul V_1 : volume de la solution d'échantillon

C_2 : concentration du standard V_2 : volume du standard

C_3 : concentration théorique de mélange V_3 : volume de mélange

Les résultats trouvés sont rassemblés dans le tableau suivant :



Tableau 13 : Résultats d'analyses

[SiO ₂] dans l'échantillon seul	[SiO ₂] dans l'échantillon+standard	[stand]	conditions opératoires
12,8162	10,6379	5	25ml d'échantillon + 5ml de standard
13,2519	11,4416	5	
13,0057	11,0034	5	
14,3598	13,4109	10	25ml d'échantillon + 5ml de standard
14,6997	14,4729	10	
14,5707	13,8622	10	
15,5110	9,0764	5	10ml d'échantillon + 20ml de standard
15,4400	8,8745	5	
16,3196	8,8880	5	

Après le calcul du taux de recouvrement, on suit les étapes suivantes :

✚ Vérification de l'homogénéité des variances :

On utilise le test de Cochran qui permet d'identifier une ou des variances suspectes ou aberrantes. Les résultats trouvés sont les suivants:

Tableau 14 : Calculs de taux de recouvrement

niveau	R%	\bar{y}_i	s_i^2
1	92,400	94,337	3,884233333
	96,340		
	94,270		
2	98,370	100,940	8,0689
	103,990		
	100,460		
3	103,450	104,207	0,480033333
	104,360		
	104,810		

Tableau 15 : Test de Cochran



TEST DE COCHRAN			
S^2_{\max}	$\sum_{i=1}^p S_i^2$	C_0 calculé	$C_{(5\%,3,3)}$
8,0689000	12,433167	0,649	0,871

Interprétation :

La valeur trouvée (**0,649**) est inférieure à la valeur tabulaire (**0,871**), on conclut que les variances des observations entre les groupes sont dues aux erreurs expérimentales.

➤ Test de Fisher :

Dans notre cas, le test de Fisher consiste à vérifier l'homogénéité des moyennes, on trouve les résultats suivants :

Tableau 16 : Calculs des écarts

niveau	R%	y_{moy}	$(y_{ij} - y_{\text{moy}})^2$	$(y_{ij} - y_{\text{moy}})^2$
1	92,400	94,337	55,172	3,7507
	96,340		12,165	4,0133
	94,270		30,889	0,0044
2	98,370	100,940	2,125	6,605
	103,990		17,324	9,302
	100,460		0,400	0,230
3	103,450	104,207	13,120	0,573
	104,360		20,541	0,024
	104,810		24,823	0,364
	99,828		176,558	24,866
	y_{moy}		SCEt	SCEr

Tableau 17 : Test de Fisher



Source de variation	SCE	DDL	Variances	FI	$F_{(5\%, 2, 6)}$
Expérimentale	24,86633	6	4,144389	18,30089143	5,143
Factorielle	151,692	2	75,846		
Totale	176,558	8	22,070		

Interprétation :

On a $FI > F(5\%, 2, 6)$, on conclut que les moyennes ne sont pas homogènes.

➤ Estimation du recouvrement moyen et de son intervalle de confiance :

On calcul l'intervalle de confiance pour s'assurer si ce dernier est inclut dans un intervalle donnée.

Le tableau suivant contient les valeurs trouvées.

Tableau 18 : Estimation du recouvrement moyen et de son intervalle de confiance

N	Y_{moy}	ST	$t(5\%, 14)$	IRM	
				min	max
9	99,83	5,03	2,75	95,22	104,44

Interprétation :

On constate que l'intervalle de confiance du recouvrement moyen de la silice est bien inclus dans l'intervalle de tolérance donné par les essais piloté par le laboratoire central Jorf Lasfar qui correspond à [95%,105%].

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

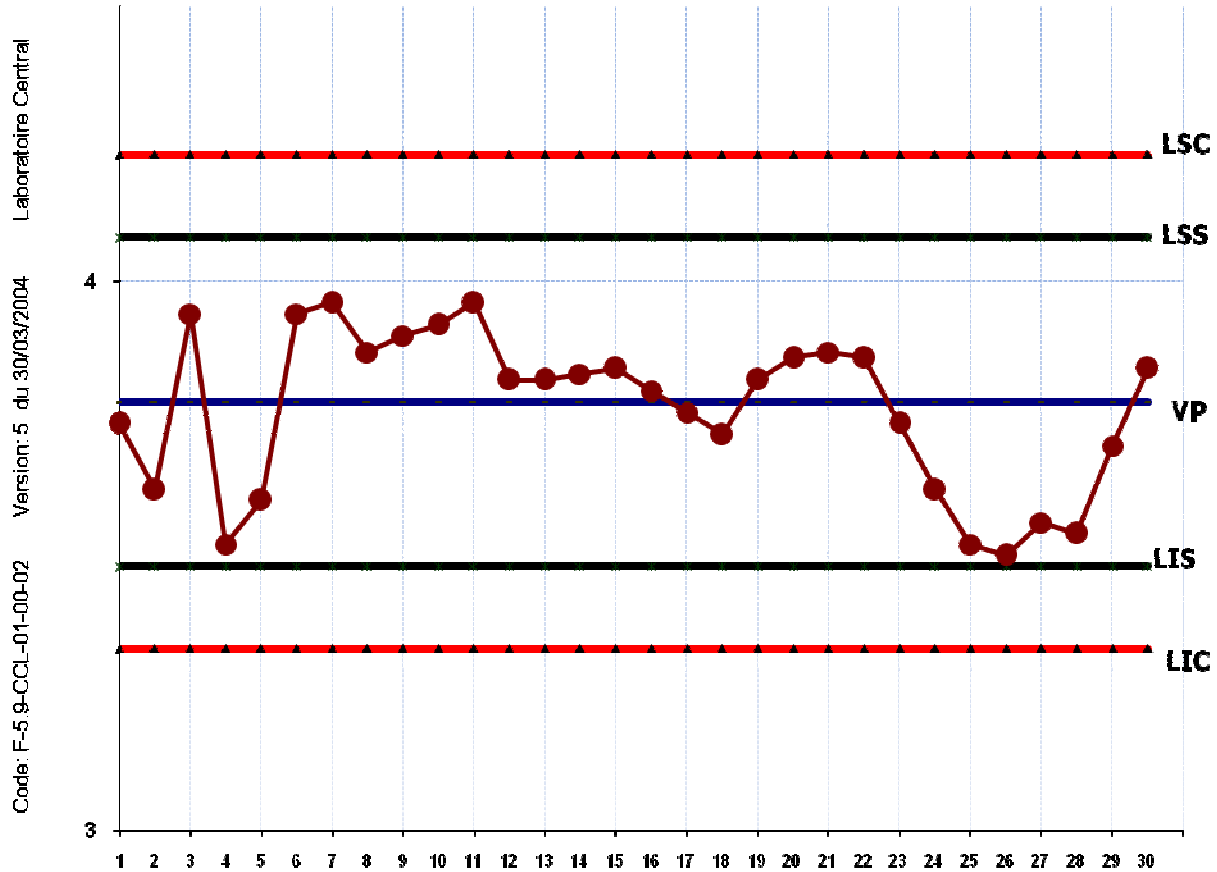
II.4. Suivi chronologique

On analyse des solutions préparé à partir d'un échantillon de contrôle pendant un mois. Les enregistrements sont regroupés sous forme d'une carte de contrôle.



CARTE DE CONTROLE

QC : Carte de Contrôle Méthode "SAA" Echantillon de contrôle qualité :
phosphate Période : Avril 2011 Elément : SiO₂ VP = 3,28 mg $\sigma = 0,164$ mg/l



LIC : Limite Inférieure de Contrôle = VP - 3*Ecart type
LSC : Limite Supérieure de Contrôle = VP + 3*Ecart type
LSS : Limite Supérieure de Surveillance = VP + 2*Ecart type
LIS : Limite Inférieure de Surveillance = VP - 2*Ecart type
VP : Valeur présumée

Dans cette carte de contrôle, on remarque que tous les points sont inclus entre les deux limites de contrôle (LSC et LIC), ainsi que les limites de surveillance (LSS et LIS) : absence de points hors limite.

Interprétation :

Après l'évaluation des différents critères de validation et après confirmation de l'audit, cette méthode est maintenant utilisée en routine au niveau du laboratoire centrale de Jorf Lasfar.



Conclusion

Mon travail au sein du laboratoire central du Groupe Office Chérifien des phosphates à porté sur une étude de validation de la méthode d'analyse de la silice réactive par spectrophotomètre d'absorption atomique. Cette étude m'as permis de déterminer les performances de la méthode précitée.

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

- ❑ La linéarité est vérifiée par les tests suivants:
 - Test de Fisher, test de vérification de la validité de la droite de régression;
 - Test de Fisher, test de l'existence d'une pente significative;
- ❑ La justesse est vérifiée par le calcul de la moyenne des recouvrements;
- ❑ La fidélité est vérifiée par l'écart type de la répétabilité et de la reproductibilité.

Suite à ces résultats satisfaisants, je peux confirmer que la méthode d'analyse de la silice réactive par spectrophotomètre d'absorption atomique est apte à être appliquée.

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.

J'ai appris que l'organisation passe avant tout dans l'élaboration d'une tâche quel que soit le degré de sa simplicité. Il faut être précis, vigilant et bienveillant dans son travail.