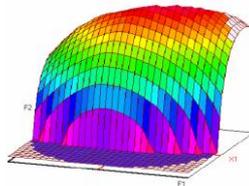




Année Universitaire : 2014-2015



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 de dosage des éléments (Fe, Ni, Si, Na, Ca, Zn et V) par SAAF et de soufre par fluorescence XRF dans les fiouls résiduels

Présenté par:

CHTIOUI El Mehdi

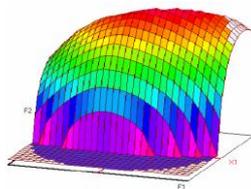
Encadré par:

- Mr. El HATTAF Abdennabi SGS
- Mr. AMEZIANE HASSANI Chakib FST Fès

Soutenu Le 22 Juin 2015 devant le jury composé de:

- Mr. AMEZIANE HASSANI Chakib
- Mr. EL GHADRAOUI EL Hossein
- Mr. KHALIL Fouad

Stage effectué à : Laboratoire SGS Tanger Med



Master ST CAC Agiq

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

Nom et prénom : Chtioui El Mehdi

Année Universitaire : 2014/2015

Titre : Validation de la méthode de dosage des éléments (Fe, Ni, Si, Na, Ca, Zn et V) par SAAF et de soufre par fluorescence XRF dans les fiouls résiduels

Résumé

Le présent travail s'inscrit dans le cadre d'un stage de fin d'étude de la formation de Master « CAC : Agiq » à la FST Fès, et qui a été effectué au laboratoire SGS Tanger Med de contrôle de qualité des produits pétroliers.

Dans la première partie de ce travail, nous nous sommes intéressés à la validation de la méthode de dosage des éléments suivants : Fe, Ni, Si, Na, Ca, Zn, et V par Spectrométrie d'absorption Atomique à flamme (SAAF), en appliquant ces différentes étapes de validation, à savoir, la linéarité, les limites de détection et de quantification, ainsi que la répétabilité et la reproductibilité.

Dans La deuxième partie, nous nous sommes intéressés à une évaluation du Spectromètre de fluorescence XRF de type Oxford Lab-X 3000 utilisé pour la détermination de la teneur en soufre dans le fioul, en appliquant ces différentes étapes de validation, à savoir, la linéarité, la répétabilité et la reproductibilité ainsi que la justesse des mesures.

Mots clés: Validation, Tests statistiques, Linéarité, Fidélité, justesse.

Remerciements

Tout d'abord, nous remercions Dieu Tout Puissant pour sa bonté, sa bénédiction et son pardon de nous avoir donné la force et la volonté afin de réaliser ce mémoire.

Je tiens à remercier dans un premier temps, toute l'équipe pédagogique de la Faculté des Sciences et Techniques de Fès et les intervenants professionnels responsables de la formation Chimie et Analyse Chimique : Application à la gestion industrielle de la qualité.

J'adresse mes plus sincères remerciements à Monsieur El HATTAF Abdennabi, qui m'a donnée l'opportunité de réaliser ce travail au sein du laboratoire SGS Tanger Med, qui m'a proposé mon sujet de stage et qui m'a aidé à réaliser ce travail par son encadrement, sa présence et ses conseils pendant toute la période du stage.

Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance à Monsieur BERRADA Amine et Mademoiselle SELKI Siham, avec qui j'ai eu le grand plaisir de travailler tout au long de ce mémoire. J'adresse ma gratitude pour la disponibilité, les conseils, l'encouragement, la patience et l'amabilité dont ils ont fait preuve tout au long de notre collaboration.

J'adresse mes plus vifs remerciements :

A Monsieur AMEZIANE HASSANI Chakib mon tuteur à la faculté des sciences et techniques pour son encadrement et ses précieuses consignes et recommandations.

A Monsieur EL GHADRAOUI EL Hossein, Professeur à la Faculté des Sciences et Techniques de Fès, de l'honneur qu'il me fait en acceptant d'être membre de jury de ce mémoire.

A Monsieur KHALIL Fouad, Professeur à la Faculté des Sciences et Techniques de Fès, d'avoir bien voulu être membre de jury de ce mémoire.

Enfin, je remercie, toutes les personnes qui m'ont encouragé et soutenu de près ou de loin durant la réalisation de ce travail.

Merci à tous !

Sommaire

Introduction	1
Chapitre I : Présentation générale de la société SGS SA	2
I-1 SGS dans le monde :	3
I-2 Activités & Services.....	4
Chapitre II : Etude bibliographique.....	6
II-1 Techniques d'analyse	7
II-1-1 Spectrométrie d'absorption atomique à flamme	7
II-1-1-1 Principe de la méthode	7
II-1-1-2 Appareillage.....	7
II-1-1-3 Les interférences.....	10
II-1-1-4 Dosages par absorption atomique.....	11
II-1-2 Spectrométrie de fluorescence de rayons X dispersive en énergie	11
II-1-2-1 Principe de la méthode	12
II-1-2-2 Les rayons X.....	13
II-1-2-3 Fonctionnement du spectromètre.....	13
II-2 La Validation des méthodes d'analyses	14
II-2-1 Principe :	14
II-2-2 Les critères de validation	14
II-2-2-1 Specificite/Selectivite	14
II-2-2-2 Fidélité.....	14
II-2-2-3 Justesse	15
II-2-2-4 Exactitude	15
II-2-2-5 Linearite.....	15
II-2-2-6 Limite De Detection (Ld)	16
II-2-2-7 Limite De Quantification (Lq).....	16
II-2-2-8 Robustesse	16
II-2-3 Rappels statistiques :.....	16
II-2-3-1 Concepts généraux.....	16
II-2-3-2 Etude de la normalité :.....	17
II-2-3-3 Test de valeurs aberrantes :	18
II-2-3-4 Test de comparaison de plusieurs variances (Test de COCHRAN) :.....	19
II-2-3-5 Test de comparaison de deux écart-types (Test de Fisher) :.....	20
II-2-3-6 Test de comparaison d'une moyenne à une valeur de référence (test de Student):.....	20



Chapitre III : Validation de la méthode d'analyse des éléments (Fe, Si, Ni, Ca, Zn, Na et V) dans les fiouls résiduels par SAAF:	21
III-1 Validation de la méthode d'analyse du Fer dans les fiouls résiduels :	22
III-1-1 Principe	22
III-1-2 Linéarité	22
III-1-2-1 Test de normalité (Shapiro et Wilk)	22
III-1-2-2 Test des valeurs aberrantes (Grubbs).....	23
III-1-2-3 Test d'homogénéité des variances (test de Cochran)	23
III-1-2-4 Coefficients de la courbe d'étalonnage	23
III-1-2-5 Détermination des LD et LQ	24
III-1-3 Etude de la fidélité :	25
III-2 Récapitulatifs des résultats de validation des méthodes d'analyses du Si, Ni, Ca, Zn, Na et V : 26	
III-2-1 Validation de la méthode d'analyse Fer.....	26
III-2-2 Validation de la méthode d'analyse du Nickel	27
III-2-3 Validation de la méthode d'analyse du Silicium	28
III-2-4 Validation de la méthode d'analyse du Sodium	29
III-2-5 Validation de la méthode d'analyse du Calcium	30
III-2-6 Validation de la méthode d'analyse du Zinc.....	31
III-2-7 Validation de la méthode d'analyse du Vanadium	32
Chapitre IV : Validation de la méthode détermination de la teneur en Soufre dans les fiouls résiduels par spectrophotométrie de fluorescence XRF	33
IV-1 Principe :	34
IV-2 Linéarité :	34
IV-2-1 Test d'homogénéité des variances (test de Cochran) :.....	34
IV-2-2 Coefficients de la courbe d'étalonnage	35
IV-2-3 Test de signification de a et b :	35
IV-2-4 Test d'existence d'une pente significative (validité de la régression):	35
IV-3 Etude de la fidélité :	36
IV-3-1 Test de normalité :.....	36
IV-3-2 Test des valeurs aberrantes (test de Grubbs) :.....	36
IV-3-3 Test d'homogénéité des variances (Test de Cochran) :.....	37
IV-4 Justesse :.....	37
Conclusion générale	39
Bibliographie.....	40
Annexes.....	41

Introduction

De nos jours le pétrole est omniprésent et agit comme le «lubrifiant» de l'économie mondiale. Il couvre une grande partie de notre demande en énergie et est utilisé dans l'industrie chimique pour la production de matières plastiques, de textiles, de colorants, de produits cosmétiques, d'engrais, de détergents, de matériaux de construction et de produits pharmaceutiques. Cependant, l'importance de la question environnementale et la législation de plus en plus contraignante emmènent les protagonistes mondiaux à être plus regardants sur la qualité des produits pétroliers. SGS en tant que référence mondiale en terme de contrôle qualité offre des services de vérifications de quantité et de qualité en différents points du cycle du produit afin de déterminer toutes les caractéristiques physiques et chimiques liées aux hydrocarbures.

La validité des contrôles physico-chimiques, réalisés dans l'objectif de contrôler la qualité des dérivées pétroliers, nécessite notamment l'obtention de résultats d'analyse justes et fiables. La fiabilité des résultats implique l'utilisation de méthodes validées, mises en œuvre par un laboratoire compétent.

Le sujet de mon projet de fin d'étude s'inscrit dans cette perspective.

Il porte dans un premier temps sur la validation de la méthode d'analyse des éléments (Fe, Ni, Si, Na, Zn, Ca et V) par spectrométrie d'absorption atomique à flamme dans les fiouls résiduels et, dans un deuxième temps sur la validation de la méthode de détermination de la teneur en soufre par spectrométrie de fluorescence XRF.

Mon rapport est présenté en quatre parties :

- La première est consacrée à la présentation de SGS.
- Une étude bibliographique qui traite les méthodes d'analyses et les différents outils statistiques utilisée pour la validation de ces méthodes.
- La troisième partie sera dédiée à la validation du dosage des métaux par spectrométrie d'absorption atomique à flamme et où nous présenterons les résultats obtenus et leur interprétation.
- La dernière partie portera sur la validation du dosage du soufre par spectrométrie de fluorescence XRF.

Et enfin nous terminerons par une conclusion générale



*Chapitre I : Présentation générale de la
société SGS SA*



I-1 SGS dans le monde :

Fondée par Henry Goldstuck à Rouen en France depuis 1878, SGS signifie Société Générale de Surveillance. Le groupe a établi son siège à Genève en Suisse en 1919 et est présidé par Monsieur Frankie Ng depuis Mars 2015. À l'origine, la SGS était spécialisée dans le contrôle des chargements de céréales. Aujourd'hui les activités principales du Groupe incluent le contrôle et les services de surveillance pour le négoce international des produits agricoles et miniers, pétroliers et pétrochimiques, équipements industriels et biens de consommation. De plus, le Groupe SGS développe des programmes sur mesure pour des gouvernements et des institutions internationales, incluant le contrôle à l'importation et à l'exportation, services douaniers et surveillance des investissements. Cotée à la Bourse Suisse depuis 1981, SGS est le leader mondial de l'inspection, du contrôle, de l'analyse et de la certification. Elle est l'une des références en termes de qualité et d'intégrité avec plus de 80.000 collaborateurs et 1.650 bureaux et laboratoires à travers le monde. Tous les services de SGS ont deux caractéristiques importantes: l'indépendance et la neutralité. Le Groupe SGS a construit sa réputation internationale sur un engagement de qualité fondé sur la responsabilité individuelle et collective de tous les employés au service de la clientèle mondiale.

Les services de base de la SGS sont divisés en trois catégories :

- **Inspection** : La gamme complète de services d'inspection et de vérification d'importance mondiale, comprend notamment la vérification de l'état et du poids de biens échangés lors du transbordement, contrôler la qualité et la quantité, et la vérification de la conformité par rapport aux exigences réglementaires en vigueur dans différents marchés et régions.
- **Contrôle** : Le réseau mondial de laboratoires de l'analyse où travaille un personnel qualifié et expérimenté permet de réduire les risques, la durée de mise sur le marché et tester la qualité, l'innocuité et la performance des produits selon les normes de santé, de sécurité et les normes réglementaires en vigueur.
- **Certification** : Ils permettent de prouver que les produits, processus, systèmes ou services se conforment aux règles et réglementations nationales ou internationales ou aux normes des consommateurs grâce à la certification.



I-2 Activités & Services

SGS fournit des services indépendants dans le monde entier qui améliorent la vie des gens. Ces services de base couvrent tous les secteurs industriels et tous les produits et services sur lesquels comptent les consommateurs dans le monde entier.

- **Service d'essais de produit de consommation (CTS) :**

Met à la disposition de ces clients (grande distribution, industriels ou organisme de consommateurs), une offre complète de services allant de l'analyse à l'inspection en passant par l'audit et l'assistance technique.

- **Services Automobile :**

SGS se consacre à la conception, l'élaboration de solutions d'inspection de véhicules à moteur à travers le monde.

- **Services Agricoles :**

Le Groupe aide ses clients à gérer les récoltes depuis le développement des semences et nutrition des sols jusqu'aux moissons, puis à acheminer des millions de tonnes de produits à travers la chaîne logistique agricole en réduisant les risques inhérents aux transactions.

- **Services aux Gouvernements et Institutions (GIS) :**

SGS offre une large gamme de services de vérification dans le domaine du commerce, en vue d'évaluer la conformité avec les exigences réglementaires et d'améliorer les recettes publiques. Il facilite les transactions et contributions à la bonne gouvernance et à la promotion du développement durable.

- **Système et services de certification (SSC) :**

Ces services de certification à la renommée mondiale permettent de prouver la conformité de ces produits, processus, systèmes ou services aux réglementations et normes nationales et internationales. La SGS aide aussi à obtenir la certification nécessaire pour réaliser des opérations commerciales.

- **Minerals Services :**

SGS propose des services allant de l'inspection qualitative et quantitative et de l'analyse d'une large gamme de produits de base jusqu'aux contrôles de processus avancés en vue



d'optimiser la récupération des métaux dans les usines de retraitement. Une couverture exceptionnelle et une présence véritablement mondiale font du Groupe le leader des prestations de services innovants et technologiquement avancés pour le secteur minier.

SGS Maroc offre, pour tous les produits, les prestations les plus complètes :

- ✓ Surveillance au chargement et au déchargement ;
- ✓ Inspection visuelle de la propreté des cales des navires et des conteneurs ;
- ✓ Contrôle d'emballage et d'arrimage ;
- ✓ Contrôle quantitatif ;
- ✓ Réception, comptage et pointage ;
- ✓ Draft Survey ;
- ✓ Echantillonnage et prélèvement pour analyses en laboratoire ;
- ✓ Détermination du poids, de la taille et du taux d'humidité ;
- ✓ Contrôle qualitatif, agréage physique ;
- ✓ Analyse en laboratoire accrédité
- ✓ Test de radioactivité.

- **Oil, Gas & Chemicals Services (OGC):**

Le service OGC regroupe les activités d'inspection et d'analyses en laboratoire dédiées aux produits pétroliers (carburants-combustibles) et pétrochimiques ainsi que les analyses en laboratoire d'huiles en service et lubrifiants. Son domaine d'intervention regroupe :

- Inspection, contrôle Quantitatif et Qualitatif sur : Pétrole brut et condensat, Gaz liquéfiés, Produits pétroliers raffinés, et produits chimiques et pétrochimiques, au cours d'opérations de transport, stockage, production et distribution.
- Les opérations de prélèvement d'échantillons
- Le conditionnement et l'envoi des échantillons de toutes marchandises dangereuses conformément à la réglementation IATA.

Laboratoire : Le laboratoire assure le contrôle qualité des produits pétroliers (Fuel, Gasoil...etc.). Plusieurs paramètres sont contrôlés (Exp. : Point éclair, Teneur en eau, Teneur en soufre Viscosité...etc.).



Chapitre II : Etude bibliographique

II-2 Techniques d'analyse

II-1-1 Spectrométrie d'absorption atomique à flamme

II-1-1-1 Principe de la méthode

L'absorption atomique est un processus qui se produit lorsqu'un atome appartenant à l'état fondamental passe à l'état excité par l'absorption d'une énergie, sous la forme d'un rayonnement électromagnétique, qui correspond à une longueur d'onde spécifique. Le spectre d'absorption atomique d'un élément est constitué d'une série de raies de résonance, toutes originaires de l'état électronique fondamentale et finissent dans différents états excités. En général, la raie de la transition entre l'état fondamental et le premier état excité définit la plus forte capacité d'absorption, et c'est la raie habituellement utilisée.

Les transitions entre l'état fondamental et l'état excité se produisent uniquement lorsque le rayonnement incident, provenant d'une source lumineuse, est exactement égale à la fréquence d'une transition spécifique. Une partie de l'énergie de la radiation incidente I_0 est absorbée. Le rayonnement émis est donné par I

$$I = I_0 e^{-\epsilon l}$$

Où ϵ est le coefficient d'absorption de l'élément à analyser et l est la longueur du trajet horizontal du rayonnement à travers la chambre d'absorption.

L'absorption atomique est déterminée par la variation de la puissance rayonnante du faisceau incident en présence et en absence d'atomes analyte dans l'atomiseur. La largeur de la raie émise par la source lumineuse doit être plus petite que la largeur de la raie absorbée de l'analyte. La quantité d'énergie absorbée, à partir d'un faisceau de rayonnement pour la longueur d'onde d'une raie de résonance, augmentera avec l'augmentation du nombre d'atomes de l'élément sélectionné dans la chambre d'absorption. La relation entre la quantité de lumière absorbée et la concentration de l'analyte présent dans les standards peut être déterminée. On peut déterminer les concentrations des échantillons en comparant les quantités de rayonnement absorbé par ces derniers avec la quantité de radiation absorbée par les standards. La lecture de l'instrument peut être calibrée de façon à afficher les concentrations de l'échantillon directement.

II-1-1-2 Appareillage

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

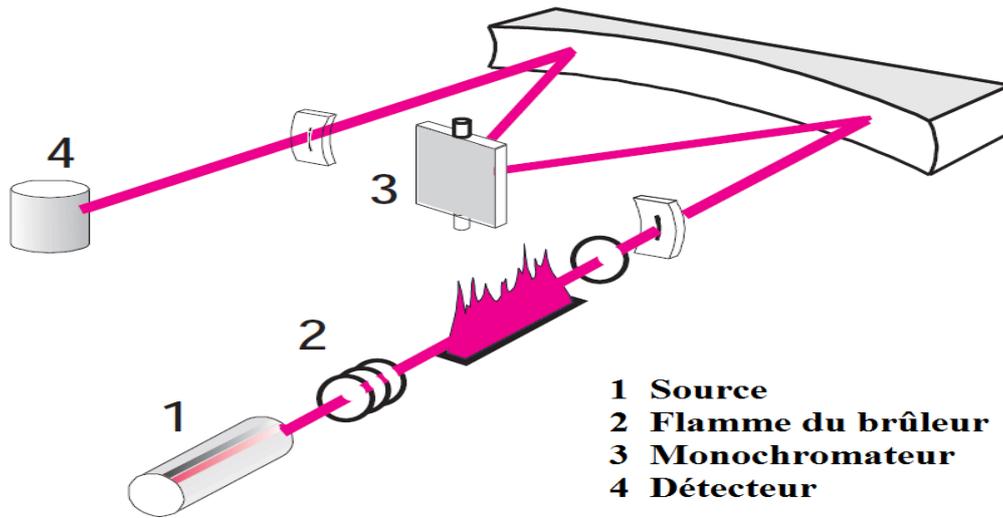


Fig 1 : schéma d'un spectromètre d'absorption atomique à flamme



Photo 1 : Spectromètre d'absorption Atomique à flamme (SAAF) de type Thermo Fisher Scientific iCE 3500

II-1-1-2-1 La lampe à cathode creuse

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

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

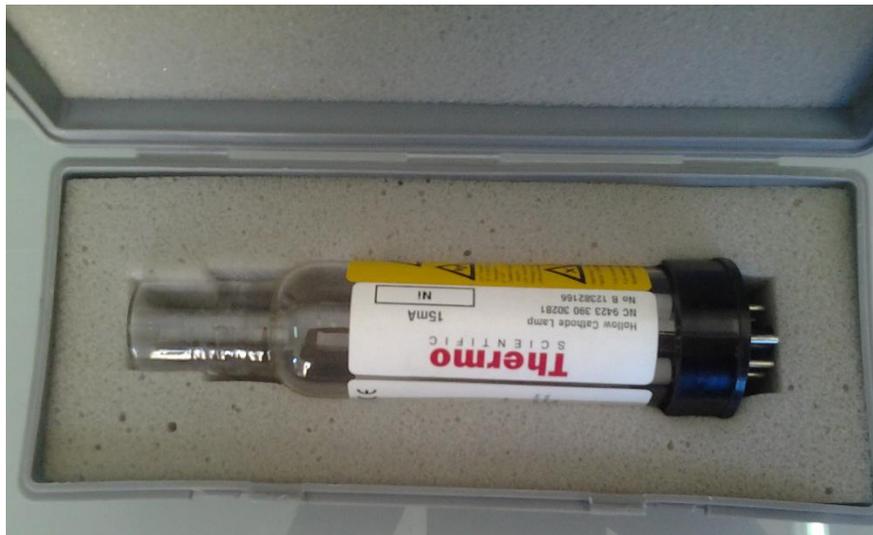


Photo 2 : Lampe à cathode creuse de type Thermo Fischer Scientific

II-1-1-2-2 Le Nébuliseur

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

II-1-1-2-3 La Flamme – atomisation

L'aérosol pénètre dans le brûleur puis dans la flamme. Au bout d'un certain parcours au seuil de la flamme, le solvant de la gouttelette est éliminé, il reste les sels ou particules solides qui sont alors fondus, vaporisés puis atomisés. La flamme air acétylène est la plus répandue et permet de réaliser le dosage de nombreux éléments. Sa température est de 2500°C environ. A la place d'une flamme, on peut également utiliser un four cylindrique en graphite pour atomiser l'échantillon. La lumière qui quitte la source n'est pas monochromatique. On obtient un spectre de raies contenant :

- les raies de l'élément à doser,
- les raies du gaz de remplissage dans la source,
- les raies d'éventuelles impuretés,
- les raies de l'atomiseur (flamme).

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

II-1-1-2-4 Le détecteur

Le faisceau arrive ensuite sur le détecteur. Ce dernier mesure les intensités lumineuses nécessaires au calcul des absorbances. Il est relié à un amplificateur et un dispositif d'acquisition. On détermine : **Absorbance spécifique = Absorbance totale – Absorbance non spécifique** L'absorption spécifique est due à l'élément à doser (sur une raie). L'absorption non spécifique est due à l'absorption continue de la matrice. Des mesures permettent la correction des absorptions non spécifiques.

II-1-1-3 Les interférences

La mesure d'absorption spécifique à un élément peut être perturbée par des absorptions non spécifiques et différentes interactions qui peuvent être corrigées ou compensées par différentes méthodes.

❖ Interférences spectrales (absorptions non spécifiques)

Phénomènes ayant leur siège dans la source d'atomisation et affectant la mesure spectrale d'absorbance de l'analyte :

- Par superposition (chevauchement) de raies
- Par la présence de bandes d'absorption moléculaire

- Par la diffusion de la lumière incidente sur des particules solides ou liquides présentes dans l'atomiseur.

Elles se traduisent souvent par une translation de la droite d'étalonnage établie en milieu complexe, par rapport à celle obtenue en milieu simple (interférences additives).

❖ **Interférences chimiques** (effets de matrice)

Les interférences chimiques résultent des modifications, dans la source d'atomisation, des processus de dissociation, d'oxydoréduction ou d'ionisation. Elles altèrent la densité de vapeur atomique ou sa vitesse de formation.

❖ **Interférences physiques** (interférences de transport)

Les interférences physiques sont généralement liées aux propriétés physiques des solutions étudiées (changement de viscosité entre les étalons et les échantillons).

II-1-1-4 Dosages par absorption atomique

L'absorbance de l'élément dans la flamme dépend du nombre d'atomes N_0 restés à l'état fondamental sur le trajet optique. On procède par des mesures comparatives avec des solutions d'étalonnage.

$$A = k \cdot c$$

A , absorbance ; c , concentration de l'élément ; k , coefficient propre à chaque élément pour la longueur d'onde choisie.

La comparaison s'arrête là avec la relation de Beer et Lambert (on ne calcule pas le coefficient d'absorption ϵ). L'appareil affiche l'absorbance en faisant le rapport des intensités transmises en l'absence, puis en présence de l'échantillon. La linéarité n'est effective que pour les concentrations faibles (typiquement en dessous de 3 ppm), pour les milieux où l'effet de matrice est négligeable. Si la matrice est complexe, il faudra reconstituer, pour la gamme étalon, l'essentiel du milieu ou alors utiliser la méthode des ajouts dosés, en s'assurant, pour cette dernière, de la linéarité de réponse en absorbance.

II-1-2 Spectrométrie de fluorescence de rayons X dispersive en énergie

L'analyse chimique par cette technique repose sur les propriétés d'interactions de la matière avec le rayonnement X. Plus précisément, il s'agit d'apporter, grâce aux rayons X primaires, une énergie excitatrice suffisante pour éjecter les électrons des couches K ou L des atomes présent au sein de l'échantillon. Un rayonnement X excite les atomes constituant

l'échantillon qui réémet un rayonnement propre à chaque espèce chimique présente qu'il est possible d'analyser.



Photo 3 : Spectromètre de fluorescence XRF de type Oxford Lab-X 3000

II-1-2-1 Principe de la méthode

Un photon X présente une grande énergie et atteint les couches internes du cortège électronique.

Lorsque ce photon X interagit avec l'atome, il éjecte un électron d'une couche inférieure. L'atome se trouve dans un état excité du à cette lacune. Un électron de la couche supérieur va se placer très rapidement dans cette lacune afin que l'atome revienne dans son état fondamental. Au cours de cette relaxation, un photon X est émis. Son énergie correspond à la différence d'énergie entre les deux couches concernées. Par exemple, si l'électron éjecté provient de la couche K et que l'électron de la couche supérieur se plaçant dans la lacune provient de la couche L, il s'agit d'une transition $K\alpha$. Si l'électron se plaçant dans la lacune provient de la couche M, il s'agit d'une transition $K\beta$.

L'électron provenant de la couche M provoque une perte d'énergie plus grande par rapport à un électron provenant de la couche L. Dans ces conditions, un rayonnement plus énergétique est émis.

Ainsi, l'atome ayant éjecté un électron de sa couche K présentera sur le spectre deux pics correspondant aux transitions $K\alpha$ et $K\beta$. Le pic caractéristique de la transition $K\alpha$ sera plus intense que celui de $K\beta$ car la transition $K \leftarrow L$ est plus probable.

Lors de l'analyse un rayonnement monochromatique, de photons X d'intensité I_0 , traverse l'échantillon supposé homogène, d'une épaisseur x . Cependant, il ressort avec une intensité I_x

inférieur à I_0 . Une partie du rayonnement est absorbée par la matière et une autre partie est diffusée.

(Diffusion de Rayleigh et de Compton)

Les éléments lourds peuvent absorber les rayonnements émis par les éléments plus légers; il s'agit de l'effet de matrice qui peut perturber l'analyse s'il est trop élevé.

II-1-2-2 Les rayons X

La source de rayons X provient d'un tube à rayons X, appelé également tube de Coolidge. Au sein de ce tube règne le vide.

La cathode constitue la source d'électrons. Un filament de tungstène est chauffé à 2000°C environ par un courant électrique. Une fois ces électrons générés, ils frappent violemment l'anode en argent (dans notre cas). Ils sont accélérés par une différence de potentiel de plusieurs kV entre la cathode et l'anode. Ces électrons acquièrent énormément d'énergie qu'ils dissipent par l'émission de photons

X ou par effet Joule. La production de rayons X est due à la décélération rapide lors de l'impact avec l'anticathode et aussi à l'excitation des atomes de cette anticathode. Le rendement de photons

X est assez faible, il est inférieur à 1%.

II-1-2-3 Fonctionnement du spectromètre

Les rayons X émis par le tube vont frapper l'échantillon sur le portoir, les rayons de fluorescence réémis perpendiculairement vont être collimatés pour donner un faisceau parallèle qui sera diffracté par le cristal analyseur selon la loi de Bragg :

$$2d \sin(\theta) = n \lambda$$

- d : Distance inter réticulaire des plans cristallins assurant la diffraction.
- θ : Angle de diffraction.
- λ : Longueur d'onde des rayons de fluorescence.

Le mouvement des compteurs est couplé avec celui du cristal analyseur de telle sorte que la rotation d'un angle du cristal entraîne un déplacement de (2θ) des compteurs, permettant ainsi la mesure en un point quelconque du spectre.

II-2 La Validation des méthodes d'analyses

II-2-1 Principe :

Le but d'une procédure analytique quantitative est de pouvoir quantifier le plus exactement possible chacune des quantités que le laboratoire aura à déterminer.

L'objectif de la validation est de donner au laboratoire ainsi qu'aux autorités compétentes les garanties que chaque mesure qui sera réalisée en routine, une fois que la méthode est validée, sera suffisamment proche de la valeur inconnue de l'échantillon ou du moins comprise entre une limite acceptable, en fonction de la finalité de la procédure. Les différentes réglementations relatives aux bons pratiques de laboratoires ainsi que les documents normatifs ou réglementaires (ISO...) suggèrent que toutes les procédures de dosage répondent à des critères d'acceptabilité pour assurer la validité de la méthode.

Lors de la validation d'une méthode analytique quantitative, les critères suivants sont à étudier :

- La spécificité/ sélectivité,
- L'exactitude (fidélité et justesse),
- La linéarité (étude de l'étalonnage),
- La limite de détection,
- La limite de quantification,
- La robustesse,

II-2-2 Les critères de validation

II-2-2-1 SPECIFICITE/SELECTIVITE

La spécificité d'une méthode analytique est définie comme étant la capacité de celle-ci à établir de manière sans équivoque l'existence de la substance à analyser en présence d'autres composants. C'est la propriété d'une méthode de convenir exclusivement à la caractéristique de l'analyte, avec la garantie que le résultat de l'analyse ne provient que de l'analyte.

II-2-2-2 FIDELITE

C'est l'étroitesse de l'accord entre une série de mesures obtenues à partir de plusieurs prises d'essai provenant d'un même échantillon homogène dans des conditions expérimentales prescrites. La fidélité fournit des indications sur les mesures liées au hasard. Elle traduit uniquement la distribution des erreurs et n'a aucune relation avec la vraie valeur.

Elle peut être évaluée à 3 niveaux: la répétabilité, la fidélité intermédiaire, et la reproductibilité.

✓ **Répétabilité**

C'est la fidélité obtenue dans des conditions expérimentales identiques (même opérateur, même appareil, même échantillon,...). Les analyses sont faites dans un court intervalle de temps.

✓ **Fidélité intermédiaire**

Elle exprime la fidélité sous des conditions variables à l'intérieur d'un même laboratoire (opérateurs différents, même appareil, même échantillon, conditions expérimentales identiques).

✓ **Reproductibilité**

Elle exprime la fidélité sous des conditions variables dans un autre laboratoire (opérateurs différents, appareils différents, même échantillon, conditions expérimentales identiques).

II-2-2-3 JUSTESSE

La justesse exprime l'étroitesse de l'accord entre la valeur moyenne obtenue à partir d'une série de résultats d'essais et la valeur qui est acceptée comme vraie valeur.

II-2-2-4 EXACTITUDE

C'est l'étroitesse de l'accord entre le résultat d'essai et la valeur de référence acceptée.

L'exactitude est l'expression de la somme de la justesse et de la fidélité.

Il est recommandé d'évaluer l'exactitude sur une base d'au moins 9 déterminations avec au minimum 3 concentrations différentes (exemple : 3 concentrations avec 3 répétitions pour chaque concentration). Elle est généralement menée au centre du domaine étudié.

L'exactitude est exprimée en termes de recouvrement d'une quantité (%) connue de substance ajoutée à l'échantillon ou en termes de différence entre la moyenne obtenue et la valeur conventionnellement vraie.

II-2-2-5 LINEARITE

La linéarité d'une méthode d'analyse est sa capacité à l'intérieur d'un intervalle donné, de fournir des résultats directement proportionnels à la quantité de substance présente dans l'échantillon. Elle doit être démontrée dans l'intervalle de mesure de la procédure analytique.

La linéarité est évaluée entre les deux niveaux de concentrations préparés et est déterminée à partir de la courbe représentative de la relation :

$$\text{quantité calculée} = f(\text{quantité introduite})$$

II-2-2-6 LIMITE DE DETECTION (LD)

Ce paramètre correspond à la plus petite quantité d'analyte pouvant être détectée dans un échantillon mais pas nécessairement quantifiée comme une valeur exacte.

La limite de détection est considérée comme égal 3 fois l'écart type des mesures à blancs.

II-2-2-7 LIMITE DE QUANTIFICATION (LQ)

Elle se définit comme étant la plus petite concentration d'analyte qui peut être déterminée avec une incertitude acceptable. Sa valeur est habituellement admise comme 4 à 10 fois la limite de détection.

II-2-2-8 ROBUSTESSE

Ce paramètre concerne l'utilisation pratique de procédés analytiques. L'application de procédés robustes est d'une grande utilité dans les laboratoires de routine car ils assurent que la justesse des résultats ne sera pas affectée de façon appréciable par d'éventuels changements mineurs des paramètres analytiques du procédé en question.

II-2-3 Rappels statistiques :

II-2-3-1 Concepts généraux

- **Moyenne :**

La moyenne arithmétique est égale à la valeur vraie d'une grandeur mesurée, La moyenne arithmétique pour n mesures de la grandeur x est donné par :

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i$$

- **Ecart-type**

En statistique et en probabilité, l'écart type mesure la dispersion d'une série de valeurs autour de la moyenne. L'écart type est donné par :

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

Où \bar{x} : moyenne arithmétique d'une série de mesures

x_i : mesures individuelles

n : nombre de mesures

S : écart type d'une série de mesures

- **La variance :**

La variance est égale au carré de l'écart type. Notez que l'écart type a les mêmes unités que les données, alors la variance a les unités des données au carré.

La variance S^2 est donné par :

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

II-2-3-2 Etude de la normalité :

Elle permet d'affirmer que les observations sont bien dispersées autour de la moyenne, c'est-à-dire la répartition des points expérimentaux suit la loi normale.

- ❖ Test de Shapiro & Wilk :

C'est un test de normalité d'une série d'observations d'une variable quantitative. Ce test est valable pour des tailles n d'échantillons relativement faibles (n compris entre 5 et 38).

Pour réaliser ce test on procède comme suit :

- On classe les observations par ordre croissant $X_1 \leq X_2 \leq \dots \leq X_{n-1} \leq X_n$

- On calcule la moyenne de cette série de mesure $\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i$

- On calcule le nombre T_n défini par $T_n = \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2$

- On calcule les différences suivantes : $d_1 = X_n - X_1$
 $d_2 = X_{n-1} - X_2$
.....
 $d_i = X_{n-i+1} - X_i$

- On calcule le nombre W_{obs} défini par : $W_{obs} = \frac{[\sum_{j=1}^p (a_j * d_j)]^2}{T_n}$

où les coefficients a_j sont donnés par une table

- On choisit un risque (5% ou 1 %) et on compare la valeur de W_{obs} à une valeur $W_{critique}$, lue dans la table Shapiro & Wilk (Annexe 4).
 - Si $W_{obs} > W_{critique}$ on accepte, au risque choisi, l'hypothèse de normalité de la série de mesure.
- Si $W_{obs} < W_{critique}$ on rejette, l'hypothèse de normalité de la série de mesure.

II-2-3-3 Test de valeurs aberrantes :

Il peut arriver qu'une valeur dans un ensemble semble aberrante. On peut être tenté de la rejeter, bien qu'une mesure ne soit aberrante qu'en référence à une loi de probabilité donnée.

Il existe un critère statistique simple pour conserver ou rejeter cette valeur « hors-la-loi ».

❖ Test de Dixon :

Le test de DIXON consiste à comparer la distance entre les points les plus éloignés du modèle et les points immédiatement plus voisins à l'étendue totale des résidus.

Ce test est réalisable pour des échantillons de taille $n \leq 30$.

On classe les observations par ordre croissant :

$$y_1 \leq y_2 \leq \dots \leq y_{n-1} \leq y_n$$

Pour savoir si y_1 ou y_n sont des valeurs aberrantes on calcul les ratios r_1 et r_2 en fonction du nombre d'observations n .

Les relations permettant de calculer r_1 et r_2 sont regroupées dans le tableau suivant :

$3 \leq n \leq 7$	$r_1 = \frac{y_2 - y_1}{y_n - y_1}$	$r_2 = \frac{y_n - y_{n-1}}{y_n - y_1}$
$8 \leq n \leq 10$	$r_1 = \frac{y_2 - y_1}{y_{n-1} - y_1}$	$r_2 = \frac{y_n - y_{n-1}}{y_n - y_2}$
$11 \leq n \leq 13$	$r_1 = \frac{y_3 - y_1}{y_{n-1} - y_1}$	$r_2 = \frac{y_n - y_{n-2}}{y_n - y_2}$
$14 \leq n \leq 30$	$r_1 = \frac{y_3 - y_1}{y_{n-2} - y_1}$	$r_2 = \frac{y_n - y_{n-2}}{y_n - y_3}$

Tableau 1 : Les relations permettant de calculer r_1 et r_2

Puis on compare r_1 et r_2 avec la valeur correspondante r_α lue dans la table de Dixon.

Si la valeur observée (r_1 ou r_2) est supérieure à la valeur critique (r_α) donnée par la table de Dixon, on conclut que la valeur est aberrante.

❖ Tests de Grubbs

Ce test présente un intérêt considérable parce qu'il permet le rejet de deux points aberrants dans une série de mesures ou le rejet d'une ou de deux moyennes par rapport à la moyenne générale. Comme pour le test de Dixon, les valeurs sont classées par ordre croissant. De plus ce test est beaucoup plus puissant dans le cas des petits échantillons.

On calcule les deux rapports suivants :

$$Ga = \frac{|\bar{y} - y_1|}{S} \quad \text{et} \quad Gb = \frac{|y_n - \bar{y}|}{S}$$

Avec : \bar{y} = moyenne de série de mesures

S = écart-type de la série de mesure

Après on lit les valeurs critiques dans la table du test de GRUBBS simple (Annexe 5) pour n mesures au risque α .

Si l'un des rapports est supérieur à la valeur lue dans la table au risque α , la valeur correspondante est considérée comme aberrante.

II-2-3-4 Test de comparaison de plusieurs variances (Test de COCHRAN) :

Principe :

Les deux hypothèses en concurrence sont :

- H_0 : les variances sont du même ordre de grandeur
- H_1 : le maximum des variances est significativement plus grand que les autres

La statistique à calculer est :

$$C_{\text{obs}} = \frac{S_{\text{max}}^2}{\sum_{j=1}^p S_j^2}$$

Règle de décision

Pour que les variances soient de même ordre de grandeur, il faut que C_{obs} soit inférieur à la valeur critique lue dans la table de Cochran (Annexe 1).

II-2-3-5 Test de comparaison de deux écart-types (Test de Fisher) :

❖ Principe

Les deux hypothèses en concurrence sont :

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

La statistique calculée est :

$$F_{obs} = \frac{S_1^2}{S_2^2}$$

❖ Règle de décision

Si $F_{OBS} < F_{CRIT} (v_1, v_2)$ conclure que les deux écarts-types sont de même ordre grandeur.

Si $F_{OBS} \geq F_{CRIT} (v_1, v_2)$ conclure que s_1 et s_2 sont significativement différents.

F_{crit} est déterminée à partir de la table de Fisher (Annexe 3).

II-2-3-6 **Test de comparaison d'une moyenne à une valeur de référence (test de Student):**

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

On pose les hypothèses suivantes :

H_0 : La différence entre X et A n'est pas significative.

H_1 : La différence entre X et A est significative.

La statistique calculée est :

$$T_{obs} = \frac{X - A}{S / \sqrt{n}}$$

❖ Règle de décision

On compare T_{obs} avec la valeur critique lue dans la table de Student (Annexe 2) pour un risque α et pour un degré de liberté γ qui est égale à $n-1$

Si $T_{obs} < T_{crit}$ la différence entre la moyenne des mesures et la valeur standard n'est pas significative.

Si $T_{obs} > T_{crit}$ la différence entre la moyenne des mesures et la valeur standard est significative.

*Chapitre III : Validation de la méthode
d'analyse des éléments (Fe, Si, Ni, Ca, Zn, Na
et V) dans les fiouls résiduels par SAAF :*

II-1 Validation de la méthode d'analyse du Fer dans les fiouls résiduels :

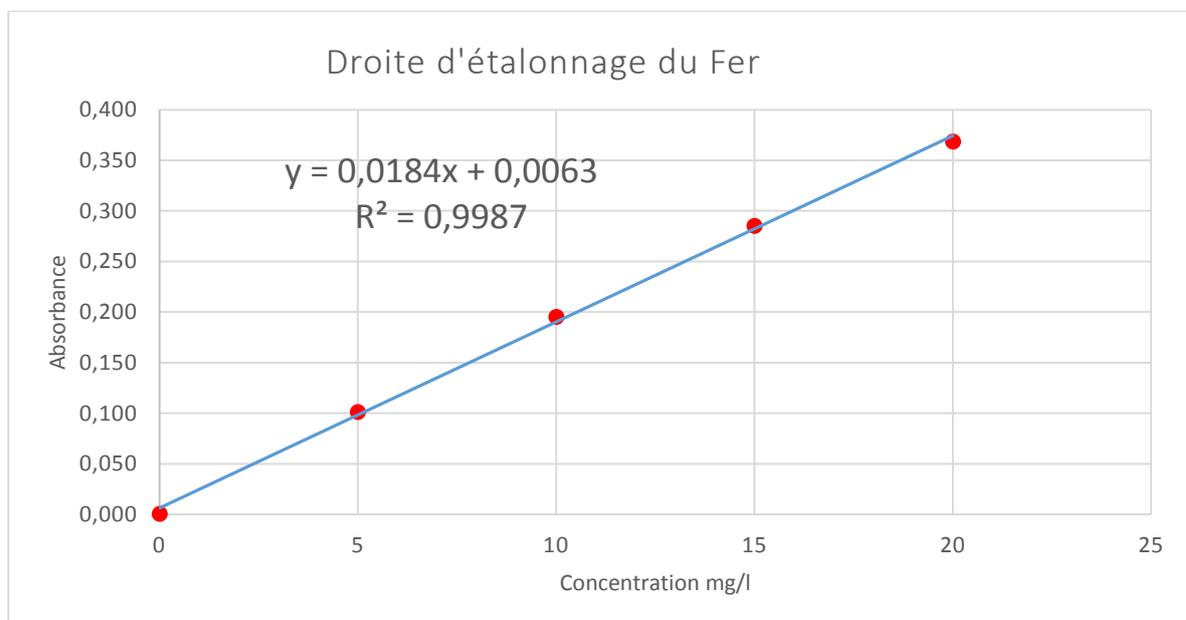
III-1-1 Principe

Une prise d'essai contenue dans un récipient approprié est enflammée et brûlée jusqu'à ce qu'il ne reste plus que des cendres et du carbone. Le résidu charbonneux est réduit à l'état de cendres par chauffage dans un four à moufle. Le résidu est fusionné avec le flux dans un four, puis dissout à chaud avec mélange acide. Pour le Vanadium, une solution de Lanthane est ajoutée.

Après dilution avec de l'eau, la solution est aspirée vers la flamme d'un spectromètre d'absorption atomique (AAS). L'absorption des raies de résonance des éléments à analyser est mesurée et comparée à une courbe d'étalonnage des solutions étalons.

III-1-2 Linéarité

Niveau	Réponses			Moyenne	Ecart type
	Répétition1	Répétition2	Répétition		
0	0,001	0,001	0,001	0,001	0,000
5	0,101	0,101	0,101	0,101	0,000
10	0,195	0,195	0,195	0,195	0,000
15	0,284	0,286	0,286	0,285	0,001
20	0,368	0,369	0,369	0,369	0,001



III-1-2-1 Test de normalité (Shapiro et Wilk)

On pose les hypothèses suivantes :

H_0 : la distribution suit une loi normale

H_1 : la distribution ne suit pas une loi normale

$$W_{obs} = 0.902$$

$$W_{crit} = 0.881$$

Conclusion :

$W_{obs} > W_{crit}$ donc on accepte l'hypothèse H_0 de normalité

III-1-2-2 Test des valeurs aberrantes (Grubbs)

Y1	0,000
Y15	0,369
\bar{Y}	0,190
S	0,135
Ga	1,326
Gb	1,412
G α	2,549

Conclusion :

Ga et Gb sont supérieures à G α donc on peut conclure qu'il n'y a aucune valeur aberrante.

III-1-2-3 Test d'homogénéité des variances (test de Cochran)

Test de Cochran			
S^2_{max}	ΣS^2_i	C _{calculé}	C _(5%, 3,5)
1,33E-06	2,67E-06	0,500	0,684

Conclusion :

$C_{calculé} < C_{tabulé}$ donc l'ensemble des variances des différents niveaux peut être considéré comme homogènes au seuil 5%.

III-1-2-4 Coefficients de la courbe d'étalonnage

L'équation de la droite de régression est calculée par la méthode des moindres carrés.

L'équation de la droite	$Y = 0.0184X + 0.0063$
Pente a	0,0184
Ordonnée à l'origine b	0,0063
Coefficient de corrélation r	0,9994
écart-type des résidus Sr	0,003
écart-type de la pente Sa	0,000
écart-type de l'ordonnée à l'origine S _b	0,001

III-1-2-5 Test de signification de a et b :

Pour la pente : $t_{\text{obs}(a)} = \frac{a}{S_a} = 154.31$

Pour l'ordonnée à l'origine: $t_{\text{obs}(b)} = \frac{a}{S_b} = 4.7$

La valeur critique lue dans la table de Student à $\alpha=5\%$ et **3 DDL** : $t_{\text{crit}}(5\% ; 3) = 2.353$

Conclusion :

$t_{\text{obs}(a)}$ et $t_{\text{obs}(b)}$ sont supérieures à t_{crit} donc la pente et l'ordonnée à l'origine sont significativement différents de zéro.

III-1-2-6 Test d'existence d'une pente significative (validité de la régression):

On pose les hypothèses suivantes:

H0 : absence d'une pente significative

H1 : existence d'une pente significative

	Degré de liberté	Somme des carrés	Moyenne des carrés	F _{cal}
Régression	1	0,253736	0,253736	11055,4187
Résidus	13	0,000298	0,000023	
Total	14	0,254034		

La valeur critique lue dans la table de Fisher à $\alpha=5\%$ et ($v_1=1, v_2=13$) est $F_{\text{crit}} = 4.67$

Conclusion :

$F_{\text{cal}} > F_{\text{crit}}$ donc H₀ est rejetée donc il existe une pente significative au seuil 5%.

III-1-2-6 Détermination des LD et LQ

Pour l'estimation de la limite de détection et la limite de quantification on a utilisé la méthode de la droite d'étalonnage.

Les estimations de la limite de détection LD, et de la limite de quantification LQ se calculent selon les formules suivantes :

$$LD = \frac{b + 3 * Sb}{a}$$

$$LQ = 3.33 * LD$$

Avec Sb = écart-type sur l'ordonnée à l'origine

a = pente de la droite de régression

b = l'ordonné à l'origine

Pour le Fer la méthode de la courbe d'étalonnage donne :

$$LD = 0.56 \text{ mg/kg}$$

$$LQ = 1.86 \text{ mg/kg}$$

III-1-3 Etude de la fidélité :

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 le même échantillon.

On vérifie la normalité des meures (test de Shapiro et Wilk).

On vérifie l'existence des points aberrants.

On vérifie l'homogénéité des variances par l'application du test de Cochran.

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

$$S_j = \sqrt{\sum_{i=1}^n \frac{(Y_{ij} - \bar{Y}_j)^2}{n-1}}$$

Avec $1 \leq i \leq n$: nombre de mesure par opérateur

$1 \leq j \leq p$: nombre d'opérateur

S_j : écart type pour la série de mesure effectuée par l'opérateur j

Puis on estime l'écart type de répétabilité par :

$$S_r = \sqrt{\sum_{j=1}^p \frac{S_j^2}{p}}$$

L'écart type de reproductibilité est calculé comme suit :

❖ D'abord on calcul la variance entre les moyennes : $S^2(\bar{Y}_j) = S_L^2 + \frac{S_r^2}{n}$

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

❖ La variance de reproductibilité est calculée par la formule suivante :

$$S_R^2 = S_L^2 + S_r^2$$

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

$$S_R = \sqrt{S_L^2 + S_r^2}$$

❖ On compare les deux écarts types S_R et S_r (application du test de Fisher).

Résultats

Essai	Opérateur 1	Opérateur 2
1	12,593	12,622
2	12,764	12,678
3	12,687	12,645
4	12,600	12,520
5	12,656	12,604
Moyenne \bar{Y}_j	12,660	12,614
Ecart-type S_j	0,070	0,059
Variance S_j^2	0,005	0,004
S_r^2	0,004	
$S^2(\bar{Y}_j)$	0,001	
S_1^2	0,000	
Ecart-type de répétabilité S_r	0,065	
Ecart type de reproductibilité S_R	0,067	
F_{obs}	1,054	
$F_{crit}(5\%; 1 ; 8)$	5,32	

Conclusion :

$F_{obs} < F_{crit}$ alors Les deux écarts types de reproductibilité et de répétabilité sont du même ordre de grandeur la méthode est donc fidèle.

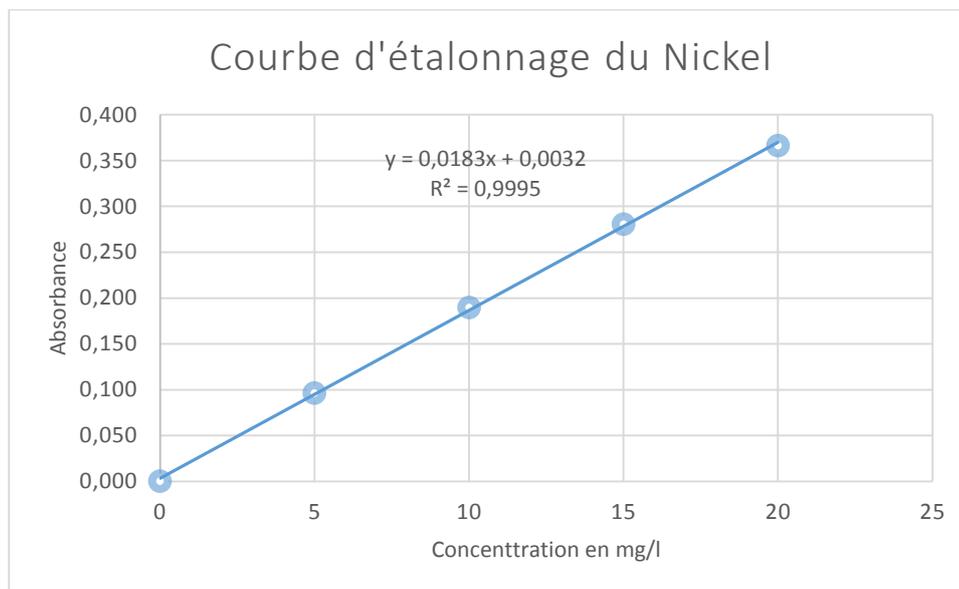
III-2 Récapitulatifs des résultats de validation des méthodes d'analyses du Si, Ni, Ca, Zn, Na et V :

III-2-1 Validation de la méthode d'analyse Fer

Fer		Valeur calculée	Valeur critique/confiance	Décision
Etude de l'étalonnage	Valeurs aberrantes (test de Grubbs)	Ga=1,326 et Gb=1,412	2,549	Aucun extrême n'est aberrant
	Normalité (Test de Shapiro et wilk)	0.902	0.881	Distribution Normale
	Homogénéité des variances (test de Cochran)	0,500	0,684	Acceptable
	Test de linéarité (validité de la régression)	11055	4,67	Acceptable
Limite de détection				0,56
Limite de quantification				1,86

La fidélité	Normalité (Test de Shapiro et wilk)	0.973	0.842	Distribution Normale
	Valeurs aberrantes (test de Grubbs)	Ga=1,930 et Gb=1,775	2,2	Aucun extrême n'est aberrant
	Homogénéité des variances (test de Cochran)	0.584	0.841	Acceptable
	Test de Fisher sur Sr & SR	1,054	5.32	Fidèle

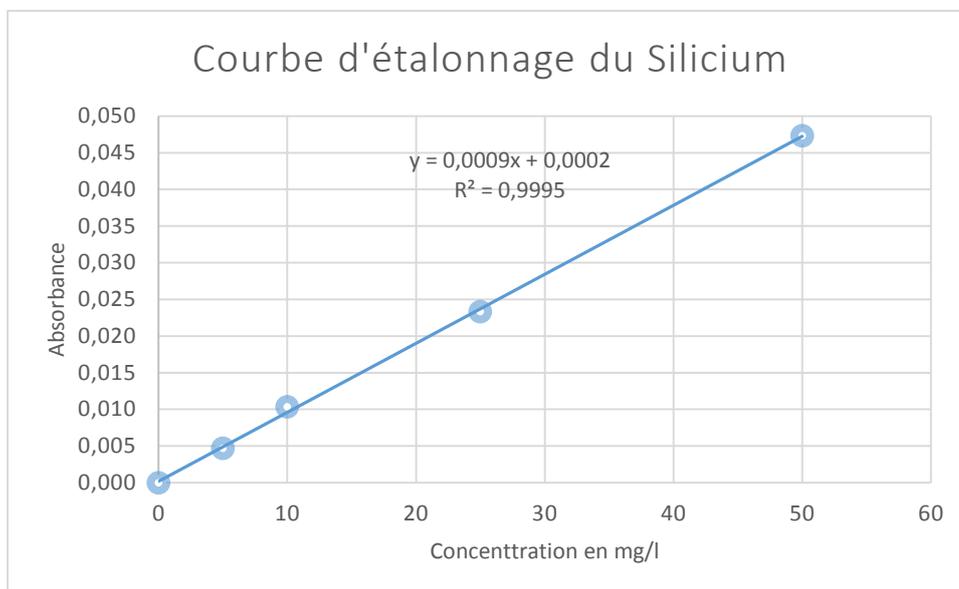
III-2-2 Validation de la méthode d'analyse du Nickel



Nickel		Valeur calculée	Valeur critique/confiance	Décision
Etude de l'étalonnage	Valeurs aberrantes (test de Grubbs)	Ga=1,345 et Gb=1,390	2,549	Aucun extrême n'est aberrant
	Normalité (Test de Shapiro et wilk)	0,903	0.881	Distribution Normale
	Homogénéité des variances (test de Cochran)	0,538	0,684	Acceptable
	Test de linéarité (validité de la régression)	25926	4,67	Acceptable
Limite de détection				0,32
Limite de quantification				1,05
La fidélité	Normalité (Test de Shapiro et wilk)	0.872	0.842	Distribution Normale
	Valeurs aberrantes (test de Grubbs)	Ga=1,381 et Gb=1,406	2,2	Aucun extrême n'est aberrant
	Homogénéité des variances (test de Cochran)	0.695	0.841	Acceptable

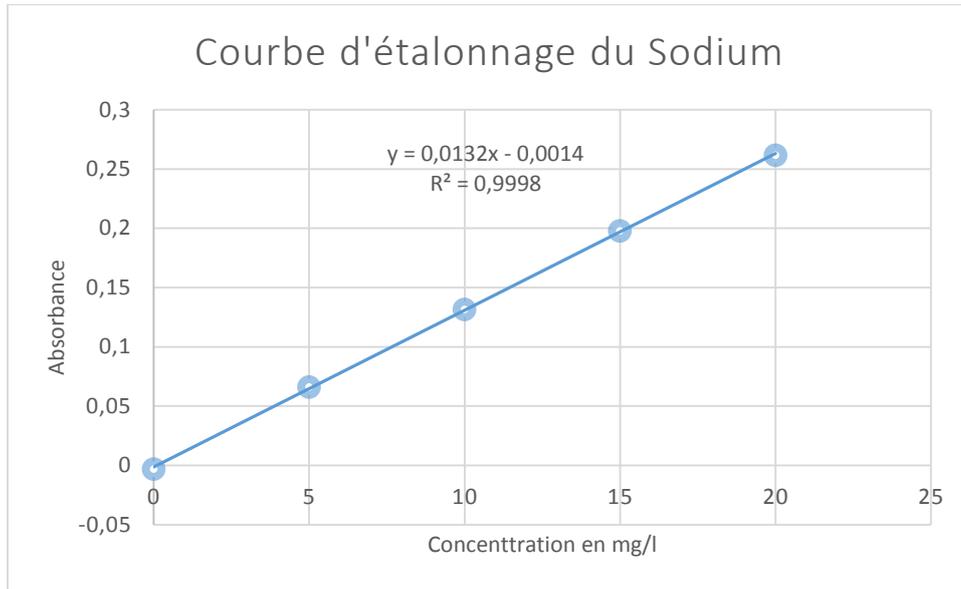
	Test de Fisher sur Sr & SR	0.909	5.32	Fidèle
--	----------------------------	-------	------	--------

III-2-3 Validation de la méthode d'analyse du Silicium



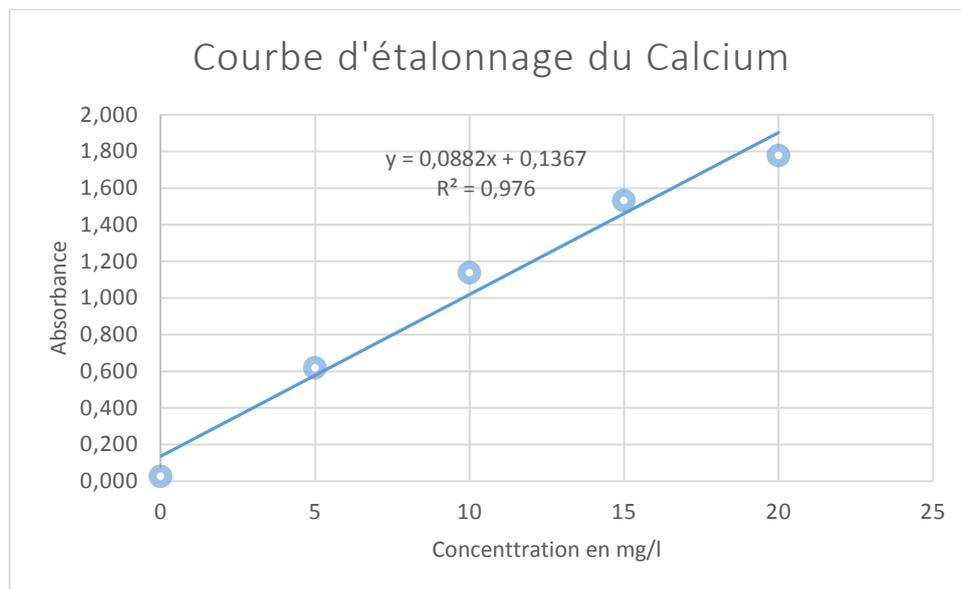
Silicium		Valeur calculée	Valeur critique/confiance	Décision
Etude de l'étalonnage	Valeurs aberrantes (test de Grubbs)	Ga= 1.753 et Gb= 0.973	2,549	Aucun extrême n'est aberrant
	Normalité (Test de Shapiro et wilk)	0.9	0.881	Distribution Normale
	Homogénéité des variances (test de Cochran)	0.250	0,684	Acceptable
	Test de linéarité (validité de la régression)	11256	4,67	Acceptable
Limite de détection				0,62
Limite de quantification				2.07
La fidélité	Normalité (Test de Shapiro et wilk)	0.907	0.842	Distribution Normale
	Valeurs aberrantes (test de Grubbs)	Ga=1.384 et Gb= 1.360	2,2	Aucun extrême n'est aberrant
	Homogénéité des variances (test de Cochran)	0.526	0.841	Acceptable
	Test de Fisher sur Sr & SR	1.146	5.32	Fidèle

III-2-4 Validation de la méthode d'analyse du Sodium



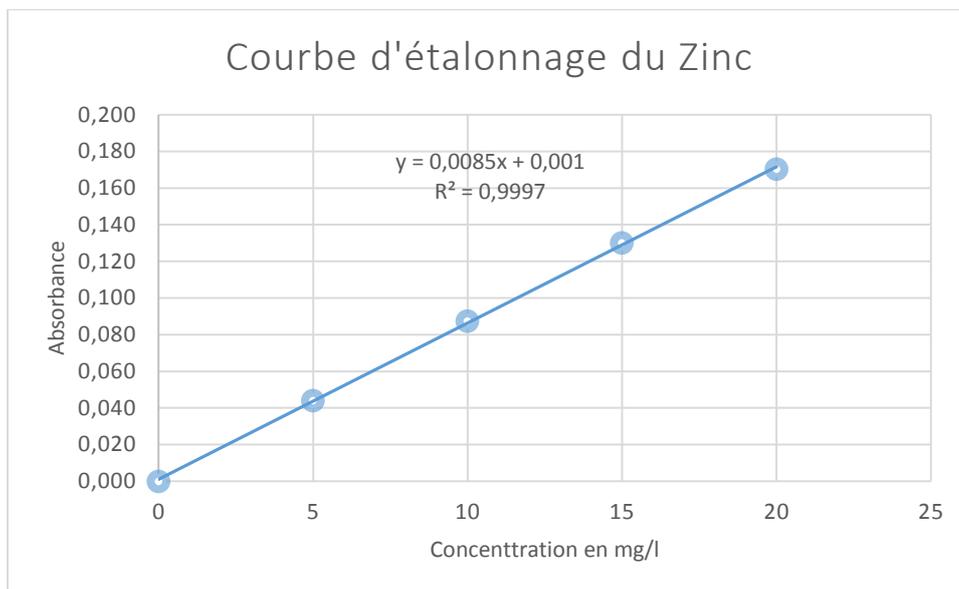
Sodium		Valeur calculée	Valeur critique/confiance	Décision
Etude de l'étalonnage	Valeurs aberrantes (test de Grubbs)	Ga= 1.356 et Gb= 1.383	2,549	Aucun extrême n'est aberrant
	Normalité (Test de Shapiro et wilk)	0.903	0.881	Distribution Normale
	Homogénéité des variances (test de Cochran)	0.333	0,684	Acceptable
	Test de linéarité (validité de la régression)	70705	4,67	Acceptable
Limite de détection				0,23
Limite de quantification				0.75
La fidélité	Normalité (Test de Shapiro et wilk)	0.945	0.842	Distribution Normale
	Valeurs aberrantes (test de Grubbs)	Ga=1.324 et Gb= 1.589	2,2	Aucun extrême n'est aberrant
	Homogénéité des variances (test de Cochran)	0.665	0.841	Acceptable
	Test de Fisher sur Sr & SR	2.678	5.32	Fidèle

III-2-5 Validation de la méthode d'analyse du Calcium



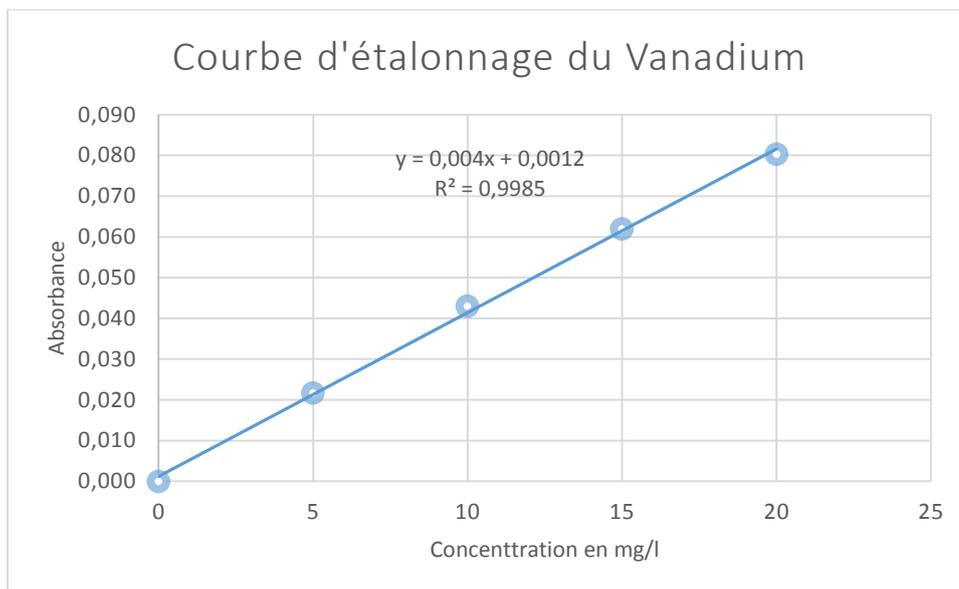
Calcium		Valeur calculée	Valeur critique/confiance	Décision
Etude de l'étalonnage	Valeurs aberrantes (test de Grubbs)	Ga= 1.173 et Gb= 1.518	2,549	Aucun extrême n'est aberrant
	Normalité (Test de Shapiro et wilk)	0.900	0.881	Distribution Normale
	Homogénéité des variances (test de Cochran)	0.453	0,684	Acceptable
	Test de linéarité (validité de la régression)	526	4,67	Acceptable
Limite de détection				2.55
Limite de quantification				8.48
La fidélité	Normalité (Test de Shapiro et wilk)	0.903	0.842	Distribution Normale
	Valeurs aberrantes (test de Grubbs)	Ga=1.391 et Gb= 1.511	2,2	Aucun extrême n'est aberrant
	Homogénéité des variances (test de Cochran)	0.612	0.841	Acceptable
	Test de Fisher sur Sr & SR	1.024	5.32	Fidèle

III-2-6 Validation de la méthode d'analyse du Zinc



Zinc		Valeur calculée	Valeur critique/confiance	Décision
Etude de l'étalonnage	Valeurs aberrantes (test de Grubbs)	Ga= 1.355 et Gb= 1.382	2,549	Aucun extrême n'est aberrant
	Normalité (Test de Shapiro et wilk)	0.903	0.881	Distribution Normale
	Homogénéité des variances (test de Cochran)	0.500	0,684	Acceptable
	Test de linéarité (validité de la régression)	44373	4,67	Acceptable
Limite de détection				0,23
Limite de quantification				0.75
La fidélité	Normalité (Test de Shapiro et wilk)	0.945	0.842	Distribution Normale
	Valeurs aberrantes (test de Grubbs)	Ga=1.095 et Gb= 1.221	2,2	Aucun extrême n'est aberrant
	Homogénéité des variances (test de Cochran)	0.814	0.841	Acceptable
	Test de Fisher sur Sr & SR	0.801	5.32	Fidèle

III-2-6 Validation de la méthode d'analyse du Vanadium



Vanadium		Valeur calculée	Valeur critique/confiance	Décision
Etude de l'étalonnage	Valeurs aberrantes (test de Grubbs)	Ga= 1.345 et Gb= 1.406	2,549	Aucun extrême n'est aberrant
	Normalité (Test de Shapiro et wilk)	0.904	0.881	Distribution Normale
	Homogénéité des variances (test de Cochran)	0.500	0,684	Acceptable
	Test de linéarité (validité de la régression)	8164	4,67	Acceptable
Limite de détection				0,55
Limite de quantification				1,84
La fidélité	Normalité (Test de Shapiro et wilk)	0.943	0.842	Distribution Normale
	Valeurs aberrantes (test de Grubbs)	Ga=1.466 et Gb= 2.110	2,2	Aucun extrême n'est aberrant
	Homogénéité des variances (test de Cochran)	0.676	0.841	Acceptable
	Test de Fisher sur Sr & SR	0.810	5.32	Fidèle

*Chapitre IV : Validation de la méthode
détermination de la teneur en Soufre dans les
fiouls résiduels par spectrophotométrie de
fluorescence XRF*

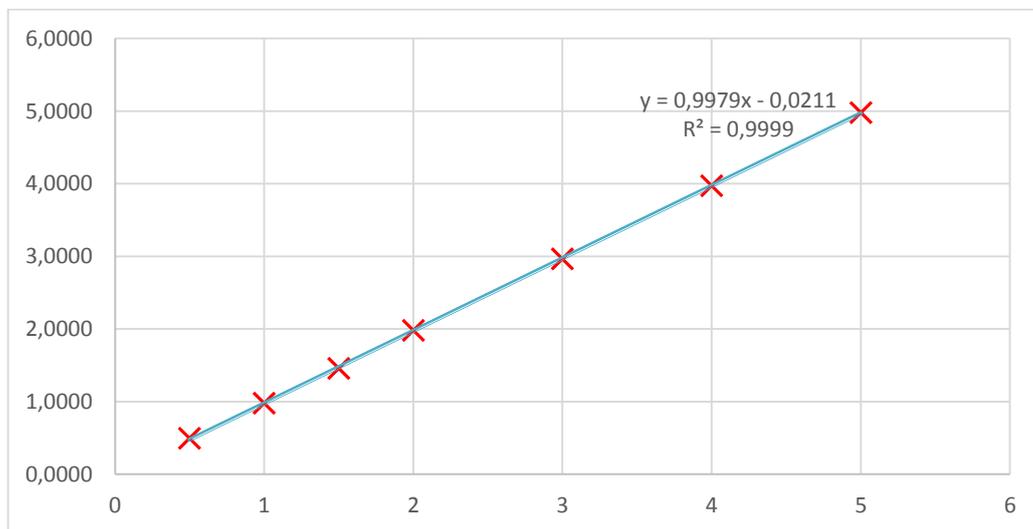
IV-2-6 Principe :

La prise d'essai est placée dans le faisceau émis par une source de rayons X. L'énergie d'excitation est obtenue à partir d'un tube à rayons X. Le rayonnement X excité qui en résulte est mesuré, et le comptage cumulé obtenu est comparé à une courbe d'étalonnage présentant le comptage en fonction de la teneur en soufre exprimée en % (en masse), la courbe étant préétablie grâce à une série de solutions d'étalonnage couvrant la plage de teneurs en soufre des échantillons sous examen.

IV-2 Linéarité :

Niveau	Réponses			Moyenne	Variance	Ecart-type
	Répétition 1	Répétition 2	Répétition 3			
0,5	0,4928	0,4936	0,4943	0,4936	5,63E-07	0,00075
1	0,9765	0,9796	0,9810	0,9790	5,30E-06	0,00230
1,5	1,4576	1,4566	1,4533	1,4558	5,06E-06	0,00225
2	1,9706	1,9871	1,9768	1,9782	6,95E-05	0,00833
3	2,9642	2,9651	2,9613	2,9635	3,94E-06	0,00199
4	3,9749	3,9659	3,9669	3,9692	2,43E-05	0,00493
5	4,9756	4,985	4,9725	4,9777	4,24E-05	0,00651

❖ Droite d'étalonnage :



IV-2-1 Test d'homogénéité des variances (test de Cochran) :

S^2_{\max}	ΣS^2_i	$C_{\text{calculé}}$	$C_{(5\%, 3,7)}$
6,9463E-05	0,00015104	0,460	0,684

$C_{\text{calculé}} < C_{(5\%, 3,7)}$ donc l'ensemble des variances des différents niveaux peut être considéré comme homogène

Conclusion :

$C_{\text{calculé}} < C_{\text{tabulé}}$ donc l'ensemble des variances des différents niveaux peuvent être considérées comme homogènes au seuil 5%.

IV-2-2 Coefficients de la courbe d'étalonnage

L'équation de la droite de régression est calculée par la méthode des moindres carrés.

L'équation de la droite	$Y = 0.9979X - 0.0211$
Pente a	0,9979
Ordonnée à l'origine b	- 0,0211
Coefficient de corrélation r	0,9999
écart-type des résidus S_r	0,0099
écart-type de la pente S_a	0,0014
écart-type de l'ordonnée à l'origine S_b	0,0039

IV-2-3 Test de signification de a et b :

Pour la pente : $t_{\text{obs}(a)} = \frac{a}{S_a} = 712.78$

Pour l'ordonnée à l'origine: $t_{\text{obs}(b)} = \frac{b}{S_b} = 5.41$

La valeur critique lue dans la table de Student à $\alpha=5\%$ et **5 DDL** : $t_{\text{crit}}(5\% ; 3) = 2.57$

Conclusion :

$t_{\text{obs}(a)}$ et $t_{\text{obs}(b)}$ sont supérieures à t_{crit} donc la pente et l'ordonnée à l'origine sont significativement différents de zéro.

IV-2-4 Test d'existence d'une pente significative (validité de la régression):

On pose les hypothèses suivantes:

H_0 : absence d'une pente significative

H_1 : existence d'une pente significative

	Degré de liberté	Somme des carrés	Moyenne des carrés	F_{cal}
Régression	1	48,44	48,44	329295,7184
Résidus	19	0,0028	0,00015	
Total	20	48,4431		

La valeur critique lue dans la table de Fisher à $\alpha=5\%$ et ($\nu_1=1, \nu_2=19$) est $F_{crit} = 4.38$

Conclusion :

$F_{cal} > F_{crit}$ donc H_0 est rejetée donc il existe une pente significative au seuil 5%.

IV-3 Etude de la fidélité :

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

On a réalisé 5 répétitions sur le même échantillon pendant 5 jours :

Jour	Réponses				
	Répétition 1	Répétition 2	Répétition 3	Répétition 4	Répétition 5
1	2,2829	2,2775	2,2804	2,2806	2,2857
2	2,2822	2,2786	2,2859	2,2812	2,2775
3	2,2748	2,2789	2,2798	2,2874	2,2851
4	2,2794	2,2844	2,2786	2,2775	2,2798
5	2,2767	2,2799	2,2784	2,2804	2,2815

IV-3-1 Test de normalité :

T_n	0,0002407
$[\sum (d_j * a_j)]^2$	0,0002299
W_{obs}	0,9548568
$W_{critique (5\%)}$	0,918

$W_{obs} > W_{critique}$ donc l'hypothèse de normalité est acceptée

IV-3-2 Test des valeurs aberrantes (test de Grubbs) :

Y1	2,275
Y15	2,287
\bar{Y}	2,281
S	0,003
Ga	2,324
Gb	1,985
$G\alpha$	3,135

Conclusion :

Ga et Gb sont supérieures à G_{α} donc on peut conclure qu'il n'y a aucune valeur aberrante.

IV-3-3 Test d'homogénéité des variances (Test de Cochran) :

S^2_{\max}	ΣS^2_i	$C_{\text{calculé}}$	C_{critique}
2,55E-05	5,6204E-05	0,453	0,544

$C_{\text{calculé}} < C_{\text{critique}}$ donc l'ensemble des variances peut être considéré comme homogène

❖ Résultats

Essai	jour 1	jour 2	jour 3	jour 4	jour 5
1	2,2829	2,2822	2,2748	2,2794	2,2767
2	2,2775	2,2786	2,2789	2,2844	2,2799
3	2,2804	2,2859	2,2798	2,2786	2,2784
4	2,2806	2,2812	2,2874	2,2775	2,2804
5	2,2857	2,2775	2,2851	2,2798	2,2815
Moyenne \bar{Y}_j	2,281	2,281	2,281	2,280	2,279
Ecart-type S_j	0,0031	0,0033	0,0050	0,0026	0,0019
Variance S^2_j	9,40E-06	1,09E-05	2,55E-05	6,99E-06	3,49E-06
S^2_r	1,12E-05				
$S^2(\bar{Y}_j)$	7,97E-07				
S^2_1	-1,45E-06				
Ecart-type de répétabilité	0,003				
Ecart type de reproductibilité	0,003				
Fobs	0,871				
Fcrit (5%; 4 ; 20)	2,87				

Conclusion :

Fobs < Fcrit alors Les deux écarts types de reproductibilité et de répétabilité sont du même ordre de grandeur la méthode est donc fidèle.

IV-4 Justesse :

Pour évaluer la justesse de notre méthode, on a appliqué le test de STUDENT selon la procédure suivante :

On a mesuré la teneur en soufre d'un matériel de référence qui a une concentration $X=2\%$ et on a obtenu les résultats suivants :

Essai	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	\bar{Y}	S
Concentration (% en masse)	1,933	1,953	1,958	1,961	1,961	1,960	1,957	1,956	1,956	1,958	1,955	0,008

Après on calcule le T_{obs} et on le compare avec T_{crit} lue dans la table de STUDENT pour un risque α et pour un degré de liberté qui est égale à $n-1$

$$T_{obs} = \frac{|X - \bar{Y}|}{S/\sqrt{n}} = \frac{|2 - 1.955|}{0.008/\sqrt{10}} = 17.78$$

La valeur critique lue dans la table de Student à $\alpha=5\%$ et 9 DDL : $T_{crit}=2.26$

Conclusion :

$T_{obs} > T_{crit}$ donc la différence entre les deux moyennes est significative, et par conséquent la méthode n'est pas juste.

Conclusion générale

L'objectif d'une validation consiste à démontrer que la méthode utilisée par le laboratoire est apte à l'emploi prévu.

Nous pouvons conclure que l'application des différents critères de validation a montré que les méthodes utilisées ont les performances nécessaires pour répondre aux exigences réglementaires dans le domaine des analyses prévues.

La validation de la méthode de dosage des éléments (Fe, Ni, Si, Na, Ca, Zn, et V) par spectrométrie d'absorption atomique a été effectuée en évaluant les critères de validité : linéarité, répétabilité et reproductibilité. Les résultats de cette étude ont révélé que la dite méthode est linéaire et fidèle. La justesse de la méthode n'a pas pu être évaluée à cause de l'absence de matériaux de référence.

La validation de la méthode de dosage soufre par fluorescence XRF a été effectuée en évaluant les critères de validité : linéarité, répétabilité, reproductibilité et justesse. Les résultats de cette étude ont révélé que la dite méthode est linéaire, fidèle mais pas juste.

Bibliographie

- ANALYSE CHIMIQUE : Méthodes et techniques instrumentales modernes 6^e édition.
Francis Rouessac et Annick Rouessac, DUNOD
- **Norme IP 470/05:** Determination of aluminium, silicon, vanadium, nickel, iron, calcium, zinc and sodium in residual fuel oil by ashing, fusion and atomic absorption spectrometry.
- **Norme ISO 8754/03:** Determination of sulfur content by Energy-dispersive X-ray fluorescence spectrometry.
- Validation interne des méthodes d'analyse.
Max FEINBERG, Techniques d'ingénieurs - référence P 224
- LES TECHNOLOGIES DE LABORATOIRE - 2014, Volume 8, N°36
- Rapport de stage : Validation des méthodes d'analyses
Abdennabi ELHATTAF, Master CAC Agiq 2006

Annexes

p laboratoires	n résultats sur l'échantillon par laboratoire									
	n=2		n=3		n=4		n=5		n=6	
	1%	5%	1%	5%	1%	5%	1%	5%	1%	5%
2	-	-	0,995	0,975	0,979	0,939	0,959	0,906	0,937	0,877
3	0,993	0,967	0,942	0,871	0,883	0,798	0,834	0,746	0,793	0,707
4	0,968	0,906	0,864	0,768	0,781	0,684	0,721	0,629	0,676	0,590
5	0,928	0,841	0,788	0,684	0,696	0,598	0,633	0,544	0,588	0,506
6	0,883	0,781	0,722	0,616	0,626	0,532	0,564	0,480	0,520	0,445
7	0,838	0,727	0,664	0,561	0,568	0,480	0,508	0,431	0,466	0,397
8	0,794	0,680	0,615	0,516	0,521	0,438	0,463	0,391	0,423	0,360
9	0,754	0,638	0,573	0,478	0,481	0,403	0,425	0,358	0,387	0,329
10	0,718	0,602	0,536	0,445	0,447	0,373	0,393	0,331	0,357	0,303
11	0,684	0,570	0,504	0,417	0,418	0,348	0,366	0,308	0,332	0,281
12	0,653	0,541	0,475	0,392	0,392	0,326	0,343	0,288	0,310	0,262
13	0,624	0,515	0,450	0,371	0,369	0,307	0,322	0,271	0,291	0,243
14	0,599	0,492	0,427	0,352	0,349	0,291	0,304	0,255	0,274	0,232
15	0,575	0,471	0,407	0,335	0,332	0,276	0,288	0,242	0,259	0,220
16	0,553	0,452	0,388	0,319	0,316	0,262	0,274	0,230	0,246	0,208
17	0,532	0,434	0,372	0,305	0,301	0,250	0,261	0,219	0,234	0,198
18	0,514	0,418	0,356	0,293	0,288	0,240	0,249	0,209	0,223	0,189
19	0,496	0,403	0,343	0,281	0,276	0,230	0,238	0,200	0,214	0,181
20	0,480	0,389	0,330	0,270	0,265	0,220	0,229	0,192	0,205	0,174

Annexe 1 : valeurs critiques pour le test de Cochran

ddl	0.900	0.950	0.975	0.990	0.995
1	3.0777	6.3138	12.7062	31.8205	63.6567
2	1.8856	2.9200	4.3027	6.9646	9.9248
3	1.6377	2.3534	3.1824	4.5407	5.8409
4	1.5332	2.1318	2.7764	3.7469	4.6041
5	1.4759	2.0150	2.5706	3.3649	4.0321
6	1.4398	1.9432	2.4469	3.1427	3.7074
7	1.4149	1.8946	2.3646	2.9980	3.4995
8	1.3968	1.8595	2.3060	2.8965	3.3554
9	1.3830	1.8331	2.2622	2.8214	3.2498
10	1.3722	1.8125	2.2281	2.7638	3.1693
11	1.3634	1.7959	2.2010	2.7181	3.1058
12	1.3562	1.7823	2.1788	2.6810	3.0545
13	1.3502	1.7709	2.1604	2.6503	3.0123
14	1.3450	1.7613	2.1448	2.6245	2.9768
15	1.3406	1.7531	2.1314	2.6025	2.9467
16	1.3368	1.7459	2.1199	2.5835	2.9208
17	1.3334	1.7396	2.1098	2.5669	2.8982
18	1.3304	1.7341	2.1009	2.5524	2.8784
19	1.3277	1.7291	2.0930	2.5395	2.8609
20	1.3253	1.7247	2.0860	2.5280	2.8453
21	1.3232	1.7207	2.0796	2.5176	2.8314
22	1.3212	1.7171	2.0739	2.5083	2.8188
23	1.3195	1.7139	2.0687	2.4999	2.8073
24	1.3178	1.7109	2.0639	2.4922	2.7969
25	1.3163	1.7081	2.0595	2.4851	2.7874
26	1.3150	1.7056	2.0555	2.4786	2.7787
27	1.3137	1.7033	2.0518	2.4727	2.7707
28	1.3125	1.7011	2.0484	2.4671	2.7633
29	1.3114	1.6991	2.0452	2.4620	2.7564
30	1.3104	1.6973	2.0423	2.4573	2.7500

Annexe 2 : Table de la loi de Student

$\nu_1 \backslash \nu_2$	1	2	3	4	5	6	8	10	15	20	30
1	161	300	216	225	230	234	239	242	246	248	250
2	18,5	19	19,2	19,2	19,3	19,3	19,4	19,4	19,4	19,4	19,5
3	10,1	9,55	9,28	9,12	9,01	8,94	8,85	8,79	8,70	8,66	8,62
4	7,71	6,94	6,59	6,39	6,26	6,16	6,04	5,96	5,86	5,80	5,75
5	6,61	5,79	5,41	5,19	5,05	4,95	4,82	4,74	4,62	4,56	4,50
6	5,99	5,14	4,76	4,53	4,39	4,28	4,15	4,06	3,94	3,87	3,81
7	5,59	4,74	4,35	4,12	3,97	3,87	3,73	3,64	3,51	3,44	3,38
8	5,32	4,46	4,07	3,84	3,69	3,58	3,44	3,35	3,22	3,15	3,08
9	5,12	4,26	3,86	3,63	3,48	3,37	3,23	3,14	3,01	2,94	2,86
10	4,96	4,10	3,71	3,48	3,33	3,22	3,07	2,98	2,85	2,77	2,70
11	4,84	3,98	3,59	3,36	3,20	3,09	2,95	2,85	2,72	2,65	2,57
12	4,75	3,89	3,49	3,26	3,11	3,00	2,85	2,75	2,62	2,54	2,47
13	4,67	3,81	3,41	3,18	3,03	2,92	2,77	2,67	2,53	2,46	2,38
14	4,60	3,74	3,34	3,11	2,96	2,85	2,70	2,60	2,46	2,39	2,31
15	4,54	3,68	3,29	3,06	2,90	2,79	2,64	2,54	2,40	2,33	2,25
16	4,49	3,63	3,24	3,01	2,85	2,74	2,59	2,49	2,35	2,28	2,19
17	4,45	3,59	3,20	2,96	2,81	2,70	2,55	2,45	2,31	2,23	2,15
18	4,41	3,55	3,16	2,93	2,77	2,66	2,51	2,41	2,27	2,19	2,11
19	4,38	3,52	3,13	2,90	2,74	2,63	2,48	2,38	2,23	2,16	2,07
20	4,35	3,49	3,10	2,87	2,71	2,60	2,45	2,35	2,20	2,12	2,04
22	4,30	3,44	3,05	2,82	2,66	2,55	2,40	2,30	2,15	2,07	1,98
24	4,26	3,40	3,01	2,78	2,62	2,51	2,36	2,25	2,11	2,03	1,94
26	4,23	3,37	2,98	2,74	2,59	2,47	2,32	2,22	2,07	1,99	1,90
28	4,20	3,34	2,95	2,71	2,56	2,45	2,29	2,19	2,04	1,96	1,87
30	4,17	3,32	2,92	2,69	2,53	2,42	2,27	2,16	2,01	1,93	1,84
40	4,08	3,23	2,84	2,61	2,45	2,34	2,18	2,08	1,92	1,84	1,74
50	4,03	3,18	2,79	2,56	2,40	2,29	2,13	2,03	1,87	1,78	1,69
60	4,00	3,15	2,76	2,53	2,37	2,25	2,10	1,99	1,84	1,75	1,65
80	3,96	3,11	2,72	2,49	2,33	2,21	2,06	1,95	1,79	1,70	1,60
100	3,94	3,09	2,70	2,46	2,31	2,19	2,03	1,93	1,77	1,68	1,57

Annexe 3 : Table de Fischer (95%)

$n \backslash \alpha$	0,05	0,01	$n \backslash \alpha$	0,05	0,01
3	0,767	0,753	27	0,923	0,894
4	0,748	0,687	28	0,924	0,896
5	0,762	0,686	29	0,926	0,898
6	0,788	0,713	30	0,927	0,900
7	0,803	0,730	31	0,929	0,902
8	0,818	0,749	32	0,930	0,904
9	0,829	0,764	33	0,931	0,906
10	0,842	0,781	34	0,933	0,908
11	0,850	0,792	35	0,934	0,910
12	0,859	0,805	36	0,935	0,912
13	0,856	0,814	37	0,936	0,914
14	0,874	0,825	38	0,938	0,916
15	0,881	0,835	39	0,939	0,917
16	0,837	0,844	40	0,940	0,919
17	0,892	0,851	41	0,941	0,920
18	0,897	0,858	42	0,942	0,922
19	0,901	0,863	43	0,943	0,923
20	0,905	0,868	44	0,944	0,924
21	0,908	0,873	45	0,945	0,926
22	0,911	0,878	46	0,945	0,927
23	0,914	0,881	47	0,946	0,928
24	0,916	0,884	48	0,947	0,929
25	0,918	0,888	49	0,947	0,929
26	0,920	0,891	50	0,947	0,930

Annexe 4 : Valeurs critiques pour le test de Shapiro et Wilk

N	0.1	0.075	0.05	0.025	0.01	N	0.1	0.075	0.05	0.025	0.01
3	1.15	1.15	1.15	1.15	1.15	53	0	0	2.981	3.151	999
4	1.42	1.44	1.46	1.48	1.49	54	0	0	2.988	3.158	999
5	1.6	1.64	1.67	1.71	1.75	55	0	0	2.995	3.165	999
6	1.73	1.77	1.82	1.89	1.94	56	0	0	3.002	3.172	999
7	1.83	1.88	1.94	2.02	2.1	57	0	0	3.009	3.179	999
8	1.91	1.96	2.03	2.13	2.22	58	0	0	3.016	3.186	999
9	1.98	2.04	2.11	2.21	2.32	59	0	0	3.023	3.193	999
10	2.03	2.1	2.18	2.29	2.41	60	0	0	3.03	3.2	999
11	2.09	2.14	2.23	2.36	2.48	61	0	0	3.036	3.206	999
12	2.13	2.2	2.29	2.41	2.55	62	0	0	3.042	3.212	999
13	2.17	2.24	2.33	2.46	2.61	63	0	0	3.048	3.218	999
14	2.21	2.28	2.37	2.51	2.66	64	0	0	3.054	3.224	999
15	2.25	2.32	2.41	2.55	2.71	65	0	0	3.06	3.23	999
16	2.28	2.35	2.44	2.59	2.75	66	0	0	3.066	3.236	999
17	2.31	2.38	2.47	2.62	2.79	67	0	0	3.072	3.242	999
18	2.34	2.41	2.5	2.65	2.82	68	0	0	3.078	3.248	999
19	2.36	2.44	2.53	2.68	2.85	69	0	0	3.084	3.254	999
20	2.38	2.46	2.56	2.71	2.88	70	0	0	3.09	3.26	999
21	0	0	2.58	2.73	2.91	71	0	0	3.095	3.265	999
22	0	0	2.6	2.76	2.94	72	0	0	3.1	3.27	999
23	0	0	2.62	2.78	2.96	73	0	0	3.105	3.275	999
24	0	0	2.64	2.8	2.99	74	0	0	3.11	3.28	999
25	0	0	2.66	2.82	3.01	75	0	0	3.115	3.285	999
26	0	0	2.68	2.84	999	76	0	0	3.12	3.29	999
27	0	0	2.7	2.86	999	77	0	0	3.125	3.295	999
28	0	0	2.72	2.88	999	78	0	0	3.13	3.3	999
29	0	0	2.73	2.9	999	79	0	0	3.135	3.305	999
30	0	0	2.75	2.91	999	80	0	0	3.14	3.31	999
31	0	0	2.76	2.93	999	81	0	0	3.144	3.314	999
32	0	0	2.78	2.95	999	82	0	0	3.148	3.318	999
33	0	0	2.79	2.96	999	83	0	0	3.152	3.322	999
34	0	0	2.81	2.97	999	84	0	0	3.156	3.326	999
35	0	0	2.82	2.98	999	85	0	0	3.16	3.33	999
36	0	0	2.83	2.992	999	86	0	0	3.164	3.334	999
37	0	0	2.84	3.004	999	87	0	0	3.168	3.338	999
38	0	0	2.85	3.016	999	88	0	0	3.172	3.342	999
39	0	0	2.86	3.028	999	89	0	0	3.176	3.346	999
40	0	0	2.87	3.04	999	90	0	0	3.18	3.35	999
41	0	0	2.88	3.05	999	91	0	0	3.183	3.353	999
42	0	0	2.89	3.06	999	92	0	0	3.186	3.356	999
43	0	0	2.9	3.07	999	93	0	0	3.189	3.359	999
44	0	0	2.91	3.08	999	94	0	0	3.192	3.362	999
45	0	0	2.92	3.09	999	95	0	0	3.195	3.365	999
46	0	0	2.928	3.098	999	96	0	0	3.198	3.368	999
47	0	0	2.936	3.106	999	97	0	0	3.201	3.371	999
48	0	0	2.944	3.114	999	98	0	0	3.204	3.374	999
49	0	0	2.952	3.122	999	99	0	0	3.207	3.377	999
51	0	0	2.967	3.137	999	100	0	0	3.21	3.38	999
52	0	0	2.974	3.144	999						

Annexe 5 : Valeurs critiques pour le test de Grubbs