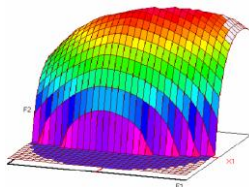




Année Universitaire : 2015-2016



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

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

Validation interne de la méthode de dosage du
cadmium dans les minerais phosphatés par
spectrométrie d'absorption atomique à flamme

Présenté par:

GARMOUM Khalid

Encadré par:

- M. EL BADI Phosboucrââ
- Pr.A. BENTAMA FST Fès

Soutenu Le 13 Juin 2016 devant le jury composé de:

- Pr. A. BENTAMA FST Fès
- Pr. A. MELIANI FST Fès
- Pr. E. H. EL GHADRAOUI FST Fès

Stage effectué à : L'Office Chérifien des Phosphates : Phosboucrââ

Remerciements

*A*vant de développer le sujet de cette expérience professionnelle, il apparaît opportun de débiter ce mémoire de projet de fin d'études par des remerciements aux personnes qui m'ont beaucoup aidé au cours de ce mémoire.

*J*e tiens tout d'abord à remercier très chaleureusement mon respectueux encadrant **M.A.BENTAMA** pour les conseils précieux, la disponibilité et la patience dont j'ai bénéficié pour mener à bien ce travail.

*P*our la même occasion je tiens à remercier très chaleureusement mon respectueux encadrant de stage **M. EL BADI** pour la bienveillance attention qu'il a donnée à ce travail et pour ses précieux conseils et de m'avoir confiée des tâches diversifiées et intéressantes.

*M*es reconnaissances vont également aux membres de jury de m'avoir honoré en acceptant de juger ce travail.

*S*ans oublier la précieuse aide de mon très cher professeur **M.EL HADERAMI** qui est toujours présent pour nous aider et nous encourager durant les deux années du master sciences et technique CAC: agiq.

*J*e veux remercier aussi tout le personnel du laboratoire contrôle qualité, pour leur disponibilité et leur collaboration durant toute la période de stage.

Abréviation

- **ANOVA**: Analyse de la variance.
- **BPF**: Les bonnes pratiques de fabrication.
- **BPL**: Bone phosphate of lime Phosphate tricalcique: $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$.
- **CV** : Coefficient de variation .
- **Eq**: Equation.
- **FDA**: Administration des aliments et des médicaments.
- **HSE** :Hygiène sécurité environnement.
- **INI** : Institut National des industries
- **ISO**: Organisation internationale de normalisation.
- **LCQ** : laboratoire de contrôle qualité.
- **OCP**: Office chérifien des phosphates.
- **PC**: Plan de calibration.
- **PV**: Plan de validation.
- **SAAF**: Spectromètre d'absorption atomique à flamme.
- **SCE** : somme des carrées des écarts.
- **S²**: Variance

Sommaire

Introduction générale	1
Chapitre I: Présentation générale de la société	2
I-Présentation de Phosboucraâ	3
1-Historique	3
2-Activité	3
3-Organigramme de Phosboucraâ	4
4-Fiche technique	5
5-Activités du site industriel de Phosboucraâ	5
6-Présentation du laboratoire contrôle qualité.....	7
Chapitre II: ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE	10
I-Généralités sur les Phosphates	11
1-Le Phosphate pur.....	11
2- Stérile	11
3-Humidité.....	11
II- Généralité sur le cadmium	11
1- Introduction	11
2- Etat naturel et sources d'exposition	11
3- Propriétés physico-chimiques	12
4-Les effets du cadmium sur l'environnement	12
5-Les effets du cadmium sur la santé humaine.....	12
III- Spectrométrie d'absorption atomique	13
1-Définition	13
2-Appareillage	13
3- Application de la SAA-Flamme à l'analyse.....	13
IV- Validation d'une méthode d'analyse	14
1-Définition de la validation.....	14
2-Objectif de la validation	13
3-Critères de validation	15
4-Etude Statistique de la Validation	16
Chapitre III : ETUDE PRATIQUE	25
I-La méthode de dosage de cadmium dans le phosphate	26
1-Principe	26
2-Domines d'application-types d'échantillons.....	26

3-Appareillage et réactifs.....	26
4-Préparation des échantillons.....	27
5-Analyse par spectrophotométrie d'absorption atomique.....	27
II-Validation par la Méthode classique	28
1-Etude de la spécificité.....	29
2-Etude de la linéarité.....	30
3- Etude de la fidélité.....	35
4-Etude de la justesse.....	37
III-Validation par le profil d'exactitude	40
1-Plan expérimental.....	40
2-Modules d'talonnage.....	41
3-Sélection du modèle de régression approprié.....	41
4-Justesse.....	42
5- Fidélité.....	43
6- Exactitude.....	43
Conclusion générale	45
Annexe	

Liste des tableaux

Tableau 1 : Fiche technique de Phosboucraâ.....	5
Tableau 2 : Les propriétés physico-chimiques du cadmium	12
Tableau 3 : Mode opératoire de préparation de la gamme d'étalonnage.....	28
Tableau 4 : Les données brutes (sans matrice)	28
Tableau 5: Les données brutes (avec matrice).....	29
Tableau 6 : Calcule des variances (sans matrice)	30
Tableau 7 : Tableau du test de Cochran.	30
Tableau 8: Calcule des variances (avec matrice).....	31
Tableau 9 : Tableau du test de Cochran.	31
Tableau 10 : Paramètres des deux droites D1 et D2.....	32
Tableau 11 : Vérification de l'existence d'une pente significative par test de Fisher.....	32
Tableau 12: Vérification de la validité de la droite de régression par le test de Fisher.....	33
Tableau 13: Comparaison des pentes de par test de Student.....	33
Tableau 14 : Comparaison des ordonnées à l'origine par test de Student.	34
Tableau 15 : Comparaison des ordonnées à l'origine avec zéro	34
Tableau 16 : Données utilisés pour évaluer la fidélité.....	35
Tableau 17 : Homogénéité des variances de fidélité par le test de Cochran.	35
Tableau 18: Moyens aberrants des données de fidélité par test de GRUBBS.....	36
Tableau 19 : Calcul du coefficient de répétabilité.....	36
Tableau 20 : Calcul de coefficient de fidélité intermédiaire.	37
Tableau 21 : Calcul du taux de recouvrement de la justesse	38
Tableau 22 : Vérification de l'homogénéité des variances de recouvrement.....	38
Tableau 23: Etude de validité des moyennes de recouvrement par test de Fisher	39
Tableau 24 : Estimation du recouvrement moyen et de son intervalle de confiance	39
Tableau 25 : Les données brutes PC.....	40
Tableau 26 : Les données brutes PV	41
Tableau 27 : Les résultats statistique des modules d'étalonnage générer	41
Tableau 28 : Résultats de la justesse de la méthode de dosage de	42
Tableau 29 : Résultats de la fidélité de la méthode de dosage	43
Tableau 30 : Résultats de l'exactitude de la méthode de dosage	43

Liste des figures

Figure 1 : Organisation de la direction de Phosboucraâ.....	4
Figure 2 : Chaîne de production de Phosboucraâ.....	5
Figure 3 : Extraction du minerai de phosphate.....	6
Figure 4 : Transport du minerai extrait.....	6
Figure 5 : Usine de traitement du minerai.....	7
Figure 6 : Expédition du produit final.....	7
Figure 7 : Organisation du laboratoire.....	8
Figure 8 : Schéma d'un spectromètre d'absorption atomique à flamme.....	13
Figure 9 : Vérification de la linéarité.....	17
Figure 10 : Superposition des deux droites de régression D1 et D2.....	29
Figure 11 : Profil d'exactitude du modèle de régression logarithmique.....	42

Introduction générale

Vu à la concurrence industrielle la qualité est devenu une exigence primordiale pour la satisfaction des besoins des clients dans ce cadre le laboratoire de phosboucraa à pour objectif le contrôle de qualité des phosphates lors de l'extraction, le traitement et l'expédition.

La validité des contrôles chimiques, réalisés dans l'objectif de contrôler la qualité des phosphates, nécessite notamment l'obtention de résultats d'analyse justes et fiables.

Le sujet de mon projet de fin d'études s'inscrit dans cette perspective. Il comporte la validation de la méthode de dosage de cadmium par spectrométrie d'absorption atomique à flamme dans les minerais phosphatés en se basant sur deux approches : classique et l'utilisation du profil d'exactitude basé sur l'erreur totale.

Le rapport présent sera scindé en trois chapitres :

- **Le premier chapitre** : sera consacré à la description de la société, aux différentes étapes d'extraction et production de phosphate.
- **Le deuxième chapitre** : Partie bibliographique.
- **Le troisième chapitre** : C'est une participation au sein de la société, à savoir la validation de la méthode de dosage de cadmium dans le minerai de phosphate par spectromètre d'absorption atomique.

Chapitre I

Présentation générale de la société

Le premier axe sera réservé à la présentation de la société où j'ai effectué mon stage de fin d'étude «l'Office Chérifien des Phosphates : Société Phosboucraâ » :

- ✓ Son historique.
- ✓ Ses missions principales.
- ✓ Ses directions principales.
- ✓ Rôle du laboratoire au niveau de la station de traitement.

Le deuxième axe concernera une bibliographie sur :

- ✓ Le phosphate.
- ✓ Cadmium.
- ✓ Spectrométrie.
- ✓ La validation.

I-Présentation de Phosboucraâ

1-Historique

La mine de phosboucraâ était découverte en 1962, par l'organisme espagnol INI (Institut National des industries), et la connaissance géologique du terrain était en 1965.

La zone de boucraa est la plus riche en phosphate, l'exploitation a commencé en 1972 avec un effectif de 3000 agents dont 2000 Espagnols.

Les accords de Madrid entre le Maroc et l'Espagne ont abouti au rachat par l'OCP d'une participation majoritaire de 65% des actions au sein du capital de la société anonyme Phosboucraâ, et ce pour une durée de 30 ans à partir de 1975, actuellement Phosboucraâ est purement OCP et ce à partir de 2005 [1].

2-Activité

Phosboucraâ à un objectif principal c'est d'extraire, traiter, et commercialiser les phosphates.

Situés à partir de 50 Km au sud de la ville de Laâyoune, les gisements de phosphates de oued eddahab présentent des réserves estimées à 1.13 Milliard de m³.

Seul le gisement de boucraa est en exploitation, compte tenu de ces réserves et de sa teneur. De type sédimentaire, ce gisement présente deux couches phosphatées.

L'exploitation à ciel ouvert est effectuée à de deux draglines et de deux pelles de chargement de camion. Une fois criblé, le phosphate est transporté de boucraa à laayoune-

plage par une liaison de convoyeurs d'une longueur globale de 98.3 Km. Cette liaison est composée de 11 convoyeurs de 6.7 à 11.6 Km.

À l'âyoune-plage le phosphate est lavé et séché. Le lavage se fait avec de l'eau de mer et le rinçage avec de l'eau douce provenant des unités de dessalement de l'eau de mer.

La richesse de la couche exploitable varie entre 2,5 et 4 m d'une teneur entre 66 à 70% en BPL. Ce produit subit un traitement par lavage pour l'enrichir à une teneur entre 78 à 80% en BPL par élimination des tranches pauvres en phosphore [1].

3-Organigramme de Phosboucraâ

Le site de Phosboucraâ est constitué d'une direction et de trois divisions selon la hiérarchie suivant [1] :

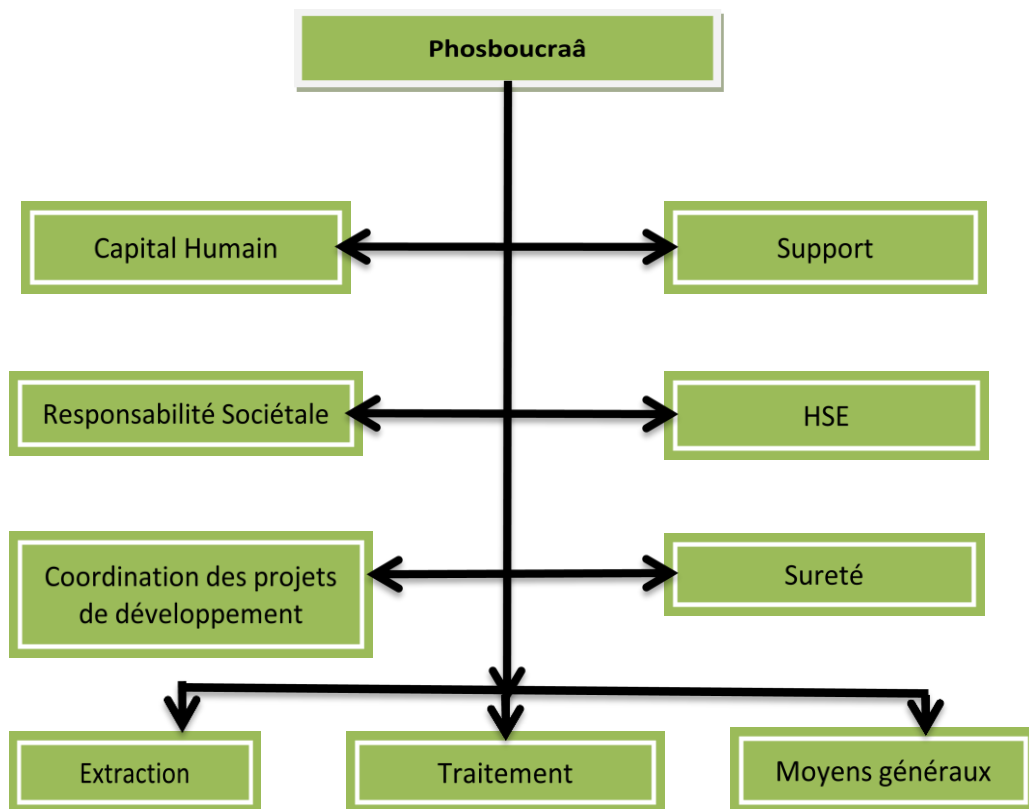


Figure 1 : Organisation de la direction de Phosboucraâ.

4-Fiche technique

Société Anonyme	Filiale de l'OCP
Raison Social	PHOSBOUCRAA
Date de création	4 juillet 1962
Actionnaires OCP	100 %
Siège Social	8, avenue Hassan II Laâyoune B.P : 76 et 101
Téléphone	0528-89-36-28/29/30
Principales Activités	<ul style="list-style-type: none">◆ Extraction du Phosphate◆ Traitement du Phosphate◆ Exportation du Phosphate brut
Centre d'activité	<ul style="list-style-type: none">◆ Boucraâ◆ Laâyoune- Plage
Président Directeur Général OCP	Mr. MUSTAPHA TERRAB
Directeur	Mr. MAOULAINAINE
Directeur de Production	Mr. HALLOUZI

Tableau 1 : Fiche technique de Phosboucraâ.

5-Activités du site industriel de Phosboucraâ

La figure suivante résume les différentes activités au sein de cette direction :

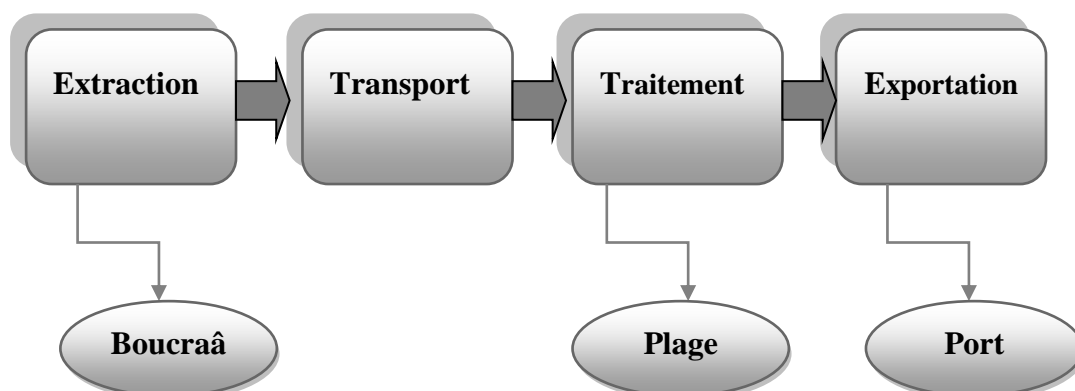


Figure 2 : Chaîne de production de Phosboucraâ.

a. Extraction :

L' extraction du minerai de phosphate est faite à ciel ouvert à Boucraâ.

La figure suivant présente une photo du gisement de Boucraâ.



Figure 3 : Extraction du minerai de phosphate.

b. Transport :

Le minerai extrait est acheminé par camions à la station d'épierrage-criblage (cette opération se fait via des cribles d'une maille de 20 mm) pour éliminer les gros blocs de pierre. Un convoyeur de 110 Km de longueur (en 10 tronçons) transporte le minerai criblé de Boucraâ à Laâyoune-Plage où il sera traité.

la figure 4 présente une photo d'un convoyeur relie laâyoune à Boucraâ.



Figure 4 : Transport du minerai extrait.

c. Traitement :

L'usine d'enrichissement de Laâyoune dispose de six lignes de traitement qui ont une capacité théorique de 115 tonnes/heure chacune. Le minerai en provenance de Boucraâ y subit les opérations de lavage à l'eau de mer, de rinçage à l'eau douce et de séchage.



Figure 5 : Usine de traitement du minéral.

d. Expédition :

Le produit séché est entièrement destiné à l'exportation.



Figure 6 : Expédition du produit final.

6-Présentation du laboratoire contrôle qualité

a. Mission :

Le laboratoire chimique de Phosboucraâ a pour mission principale de contrôler la qualité du phosphate aux différents stades d'exploitation, le contrôle de la qualité des eaux et le suivi des indicateurs environnementaux au niveau de l'entité traitement.

Ses travaux d'analyses chimiques portent sur : les phosphates (échantillons de prospection géologiques de Boucraâ, ceux provenant de l'extraction et l'exploitation Boucraâ, la liaison des convoyeurs, l'alimentation usine de traitement, le produit traité aux différents stades opératoires de traitement, le produit fini et le produit en expédition), les

eaux (eaux de mer, eaux aux différents stades de production à la station de dessalement de l'eau de mer, eau douce produite).

b. Organisation du laboratoire chimique :

Le laboratoire de Phosboucraâ est organisé actuellement comme suit :

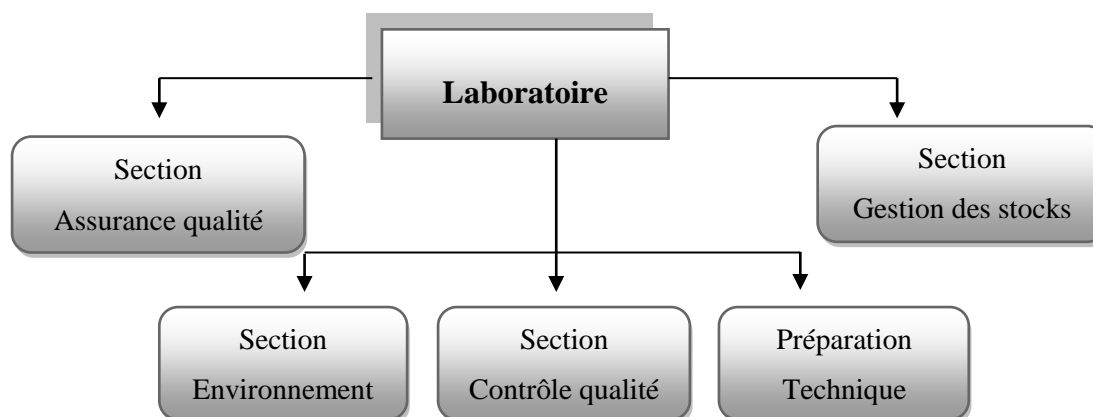


Figure 7 : Organisation du laboratoire.

❖ Section contrôle qualité :

Cette section assure :

- ✚ La réception et la préparation des différents échantillons reçus pour analyses.
- ✚ Le suivi de la qualité du produit traité : échantillonnage, analyses de contrôle instantané, préparation.
- ✚ Le suivi de la qualité du produit expédié : échantillonnage, analyses de contrôle instantané, préparation.
- ✚ Les analyses physico-chimiques des eaux de la station de dessalement de l'eau de mer.

❖ Section assurance Qualité :

Cette section est chargée :

- ✚ Des analyses chimiques des différents types d'échantillons.
- ✚ Du stockage des différents échantillons analysés.
- ✚ De la préparation des solutions et réactifs.
- ✚ Du suivi des différentes actions de métrologie.

❖ Section gestion des stocks :

Cette section à la charge :

- ✚ D'élaborer les budgets d'investissement.
- ✚ D'assurer l'approvisionnement en matériel et produits consommables.
- ✚ De réceptionner les équipements, le matériel consommable et les produits chimiques.
- ✚ De suivre et de gérer le matériel et les produits reçus.

❖ Section environnement-qualité :

Cette section assure :

- ✚ Le suivi et la caractérisation des rejets gazeux, liquides et solides de toutes les installations génératrices de rejets de l'entité traitement.
- ✚ Le suivi des paramètres environnementaux et des conditions météo-logiques (pluviométrie, Hygrométrie, Température).
- ✚ Le suivi des outils de la qualité, des plans d'actions, et ses indicateurs.
- ✚ Elaboration du rapport mensuel de suivi des indicateurs d'environnement ;

❖ Gestion personnel et préparation technique :

Les attributions de cette cellule sont la gestion du personnel, l'approvisionnement en consommable de laboratoire et l'achat de matériel et équipement d'analyse.

Chapitre II

PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE

I-Généralités sur les Phosphates

Le phosphate marocain est une roche sédimentaire provenant de l'accumulation des ossements d'animaux de mer. Il est constitué par des débris osseux et des grains phosphatés de l'ordre de 200 µm de diamètre.

Il est constitué principalement par l'apatite, qui contient un certain nombre d'atomes de Calcium, d'Oxygène, de Chlore et de Fluore.

C'est un minerai composé de trois parties principales : le phosphate tricalcique pur, le stérile et l'humidité :

1- Phosphate pur

C'est la partie noble qui présente la fraction lourde du minerai (% le plus élevé en BPL).

Il est caractérisé par sa teneur en BPL : Bone Phosphate of Lime qui veut dire :

Phosphate de chaux des os. La fluoroapatite dite " l'apatite de phosphate de formule chimique : $[\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}]$. Mais on ne considère que la partie où l'élément phosphore se manifeste, c-à-d le phosphate tricalcique dont la formule chimique est : $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, sa masse molaire est : 310 g/mol [1].

2- Stérile

On appelle stérile tout corps contenu dans le minerai qui n'est pas du phosphate pur sauf l'eau (argile, calcaire, silex, fluor, morgue, matières organiques, ... etc.).

3-Humidité

Elle correspond à la quantité d'eau contenue dans le minerai de phosphate [1].

II- Généralité sur le cadmium

1- Introduction

Sous sa forme élémentaire, le cadmium est un métal blanc argenté mou. En général, il n'est pas présent dans l'environnement en tant que métal pur, mais se trouve le plus souvent dans les minerais de zinc, de plomb et de cuivre [2].

2- Etat naturel et sources d'exposition

Le cadmium est présent dans la croûte terrestre à des concentrations d'environ 1 à 2 ppm, principalement associé aux minerais de Zn et de Pb.

3- Propriétés physico-chimiques :

le tableau suivant présente quelques propriétés de ce métal.

Symbole	Cd
Numéro atomique	48
Aspect	Solide blanc bleuâtre, mou, très malléable, très ductile
Solubilité	Insoluble dans l'eau et les solvants organiques
Température de fusion	321°C
Température d'ébullition	767°C
Volatilité	Volatilisable à des températures inférieures au point d'ébullition

Tableau 2 : Les propriétés physico-chimiques du cadmium

4-Les effets du cadmium sur l'environnement

Le cadmium est un métal lourd non essentiel, ce qui signifie qu'il n'est pas utilisé par les systèmes biologiques. Dans les écosystèmes aquatiques et terrestres, il a tendance à s'accumuler dans les organismes vivants, notamment chez les vertébrés, et plus particulièrement dans des organes tels que le rein et le foie ; il s'accumule également chez les invertébrés, dans les algues et les plantes. Les effets sur les oiseaux et les mammifères touchent essentiellement les reins [2].

5-Les effets du cadmium sur la santé humaine

Les principaux effets sur la santé du cadmium concernent les reins : le cadmium affaiblit le système de filtration du sang de ces derniers, qui permet l'évacuation des protéines dans l'urine. La gravité des effets dépend de la durée et de l'amplitude de l'exposition. Le cadmium peut également avoir des effets néfastes sur les os en cas de longue exposition à des niveaux légèrement supérieurs à ceux pour lesquels on observe des effets sur les reins. En cas d'inhalation, le cadmium peut être à l'origine de cancers du poumon. Il ne semble pas provoquer de cancer en cas d'ingestion.

Le cadmium est essentiellement stocké dans le foie et les reins. Son élimination est lente, avec une demi-vie très longue (des décennies) dans le corps humain. Les concentrations de cadmium dans la plupart des tissus augmentent avec l'âge [2].

III- Spectrométrie d'absorption atomique

1-Définition

La spectrophotométrie est une méthode analytique quantitative qui consiste à mesurer l'absorbance ou la densité optique d'une substance chimique donnée, généralement en solution. Plus l'échantillon est concentré, plus il absorbe la lumière dans les limites de proportionnalité énoncées par la loi de Beer-Lambert [3].

2-Appareillage

Le schéma optique d'un appareil d'absorption atomique, illustré ici par un modèle de base, comporte quatre parties principales :

La figure ci dessous présente un schéma d'un spectromètre.

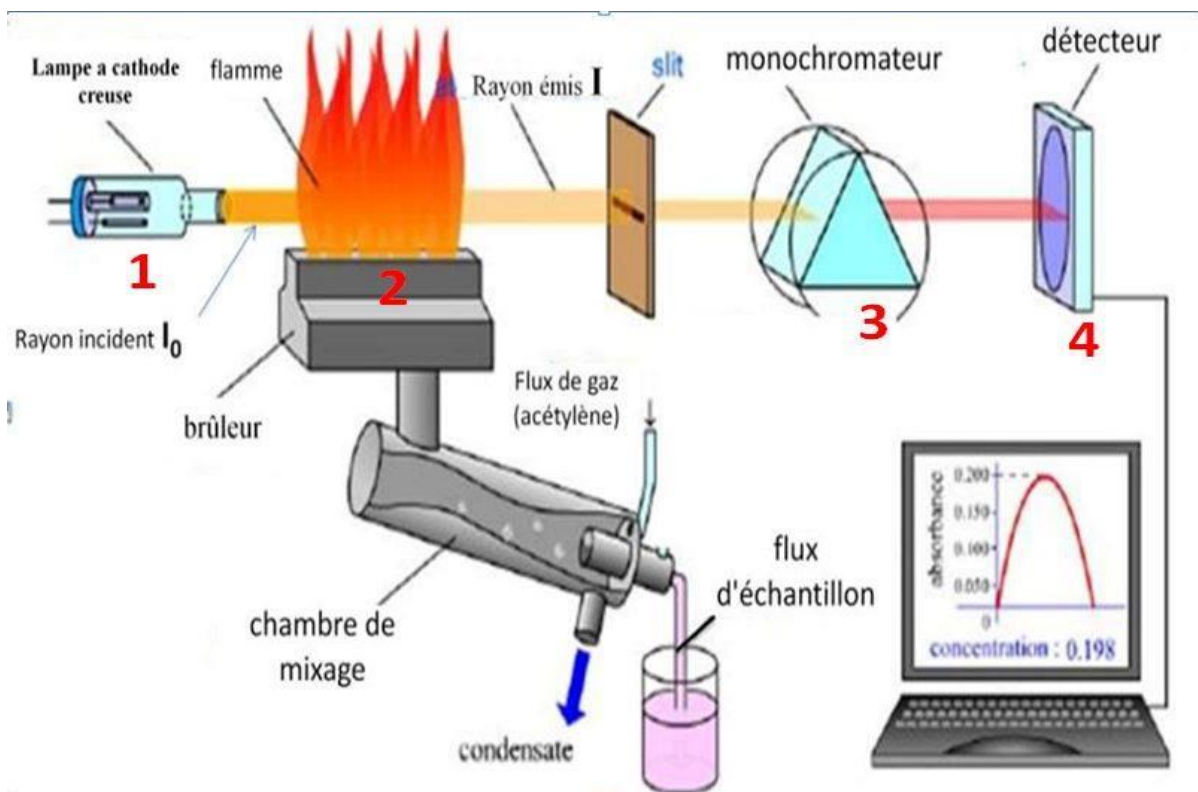


Figure 8 : Schéma d'un spectromètre d'absorption atomique à flamme

1 : source; 2 : flamme du brûleur ; 3 : monochromateur et 4 : détecteur

3- Application de la SAA-Flamme à l'analyse

a. La loi d'absorption en absorption atomique :

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

$$A_{\lambda} = C.L.\epsilon_{\lambda} \text{ Où } A = \log I_0/I.$$

Avec :

A_{λ} : l'absorbance.

C : La concentration

L : La longueur du trajet optique dans la solution traversés.

ϵ_{λ} : Coefficient d'extinction molaire.

I : Intensité après absorption par les atomes

I_0 : Intensité initiale de la source lumineuse.

IV- Validation d'une méthode d'analyse

1-Définition de la validation

Selon la FDA: (Food and Drug Administration) valider une méthode, consiste à démontrer, avec un degré de confiance élevé et sous une forme documentée, que la méthode permet d'obtenir un résultat analytique qui atteint les spécifications définies à l'avance.

Selon les BPF: la validation est l'établissement de la preuve documentée, en conformité avec les principes de bonnes pratiques de fabrication, que la mise en œuvre ou l'utilisation de tout processus, procédure, matériel, matière, article de conditionnement ou produit, activité ou système permet réellement d'atteindre de manière reproductible les résultats escomptés.

Selon la norme ISO 17025 : la validation est la confirmation par examen et fourniture de preuves réelles que les exigences particulières d'un usage projeté donné sont remplies.

2-Objectif de la validation

La validation des méthodes d'analyse figure parmi les mesures universellement reconnues comme faisant nécessairement partie d'un système exhaustif d'assurance qualité dans le domaine de la chimie analytique. Elle est l'étape ultime du développement d'une nouvelle méthode analytique avant son application en analyse de routine, elle doit permettre d'évaluer les performances de la méthode par l'étude d'un certain nombre de paramètres appelés « critères de validation » au moyen d'outils statistiques appropriés [4].

Et comme la validation des méthodes est requise lorsque le laboratoire utilise des méthodes non normalisées (des méthodes développées), il apparaît raisonnable de prétendre que l'objectif de la validation est de donner aux laboratoires officiels, ainsi qu'aux autorisés compétentes les garanties que chaque mesure qui sera réalisée ultérieurement en routine, une fois la méthode développée est validée, sera suffisamment proche de la vraie valeur inconnue de l'échantillon ou du moins comprise dans une limite acceptable, en fonction de la finalité de la méthode analytique. Le but est de minimiser le risque tant au niveau du producteur que du future consommateur [4].

La validation consiste à recueillir toute les informations permettant de juger la performance d'une méthode d'analyse (la linéarité, la fidélité, la justesse) ces paramètres sont nommes les critères de validation.

3-Critères de validation

a. Linéarité

La linéarité d'une méthode d'analyse est sa capacité à l'intérieur d'un certain intervalle (domaine d'utilisation), de donner des résultats qui sont directement proportionnels à la concentration (quantité) de la substance analysée dans un échantillon [5].

b. Justesse

La justesse exprime l'étroitesse de l'accord entre la valeur moyenne obtenue à partir d'une série de résultats d'essais et une valeur qui est acceptée soit comme une valeur conventionnellement vraie, soit comme une valeur de référence acceptée (ex : standard international, standard d'une pharmacopée). Elle fournit une indication sur l'erreur systématique.

c. Fidélité

Etroitesse d'accord entre une série de mesures obtenues dans des conditions prescrites à partir de prises d'essais multiples provenant d'un même échantillon homogène [5].

La fidélité peut être évaluée à trois niveaux :

- ✚ **La répétabilité** : conditions où les résultats d'essais indépendants sont obtenus par la même méthode sur des échantillons d'essais identiques dans le même laboratoire, par

le même opérateur, utilisant le même équipement et pendant un court intervalle de temps.

- ✚ **La fidélité intermédiaire (intra laboratoire):** conditions où les résultats d'essais indépendants sont obtenus par la même méthode sur des échantillons d'essais identiques dans le même laboratoire, avec différents opérateurs en utilisant si possible des équipements différents et pendant un intervalle de temps donné.
- ✚ **La reproductibilité (inter laboratoires):** conditions où les résultats d'essais indépendants sont obtenus par la même méthode sur des échantillons d'essais identiques dans différents laboratoires, avec différents opérateurs et utilisant des équipements différents.

4-Etude Statistique de la Validation

- **Méthode classique**

- a. Etude de la linéarité**

La figure suivant résume la stratégie statistique à suivre pour vérifier le paramètre linéarité de la réponse instrumentale en fonction de la concentration en analyte.

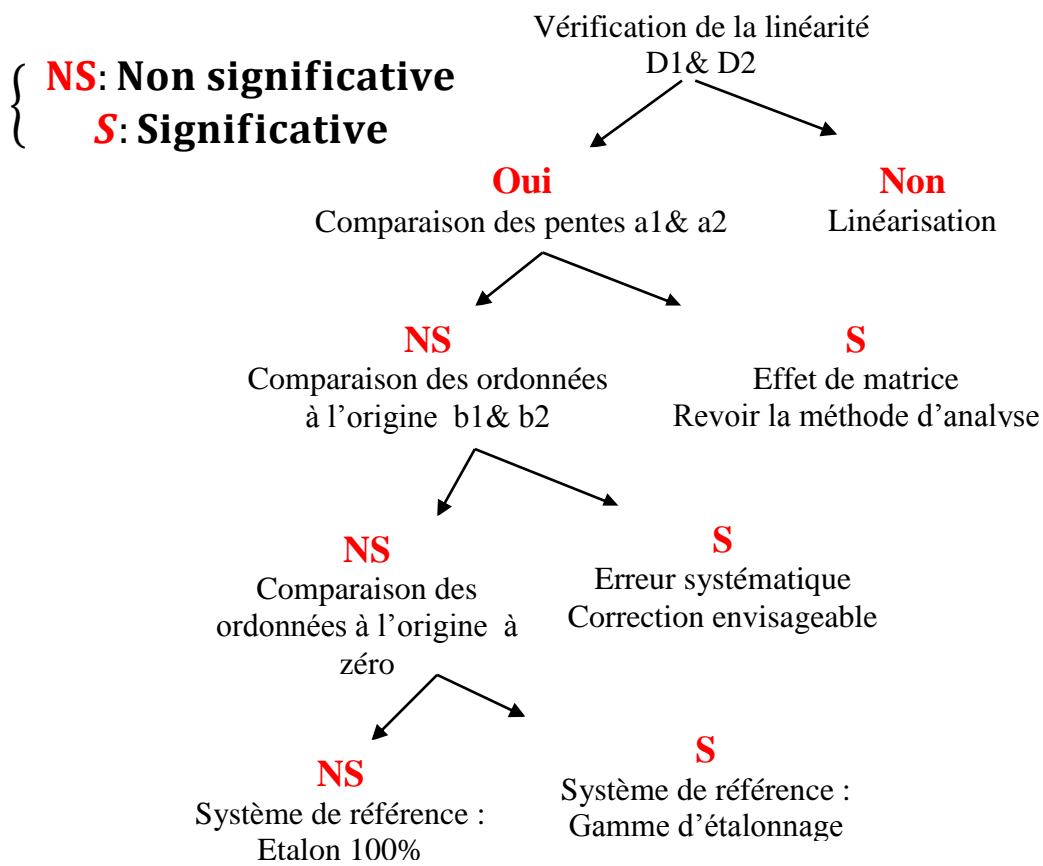


Figure 9 : Vérification de la linéarité.

Les différents tests statistiques permettent la vérification d'une réponse instrumentale en fonction de la concentration en analyte sont présentés ci-dessous.

✚ Test d'homogénéité des variances (COCHRAN)

Le test de COCHRAN est appliqué pour vérifier l'homogénéité des variances constitutives de l'erreur expérimentale.

Avec:
$$C_{cal} = \frac{S^2_{max}}{\sum S^2_i} \quad \text{Eq (1)}$$

S^2_{max} est la plus grande des variances.

$\sum S^2_i$ est la somme des variances.

Si $C_{cal} < C_{tab}(\alpha ; n ; p)$ est vérifiée, on peut affirmer que l'ensemble des variances des différents groupes peut être considéré comme homogène au risque « α ».

$C_{tab}(\alpha ; n ; p)$ est lu à partir de la table de COCHRAN avec n : le nombre de répétition et p : le nombre de niveau.

✚ Test de l'existence d'une pente significative

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

$$F_1 = \frac{S^2_l}{S^2_r} > F(\alpha, 1, N - 2) \quad \text{Eq (2)}$$

Avec :

S^2_l = variation due à la régression (linéaire).

S^2_r = variation résiduelle.

$F(\alpha, 1, N-2)$ lu dans la table de Fisher.

α : risque de première espèce ($\alpha = 5\%$).

N : Nombre total de résultats d'analyse.

P : Nombre de niveau.

Si F_1 est significatif, on conclut l'existence d'une pente, donc il y a une dépendance linéaire au seuil de probabilité considéré (risque $\alpha = 5\%$).

✚ Test de validité de la droite de régression « Test de FISCHER »

Ce test, fait par ANOVA, 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 (S^2_{nl}) est bien inférieure à l'erreur expérimentale (S^2_e).

$$F_1 = \frac{S^2_{nl}}{S^2_e} > F(\alpha, p - 2, N - p) \quad \text{Eq (3)}$$

Avec :

S^2_{nl} : Variance due à l'erreur du modèle (non linéaire).

S^2_e : Variance expérimentale.

$F(\alpha ; p-2 ; N-p)$: lu dans la table de Fischer.

Si cette inégalité est vérifiée 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.

✚ Calcul de la pente (a) et de l'écart type S_a

La pente de la droite de régression et son écart type sont calculées d'après les formules suivantes :

$$a = \frac{SPE_{xy}}{SCE_x} \quad \text{Eq (4)}$$

$$S_a = \sqrt{\frac{S_r^2}{SCE_x}} \quad \text{Eq (5)}$$

Où Sr^2 est l'écart-type des résidus, $SPExy$ c'est la somme des produits des écarts et $SCEx$ présente la somme carrés des écarts de x (Concentration introduite).

✚ Calcul de l'ordonnée à l'origine (b) et de l'écart type S_b

L'ordonnée à l'origine est la droite de régression et son écart type sont calculées d'après les formules suivantes :

$$b = \bar{y} - a\bar{x} \quad \text{Eq (6)} \quad S_b = \sqrt{S^2 r \left(\frac{1}{N} + \frac{\bar{x}^2}{SCEx} \right)} \quad \text{Eq (7)}$$

✚ Calcul du coefficient de corrélation et l'écart type de résidu S_r

Bien que les informations fournies par le coefficient de corrélation soient limitées, sa détermination est aisée.

$$r = \frac{SPExy}{\sqrt{SCEx * SCEy}} \quad \text{Eq (8)}$$

D'où $SCEy$ présente la somme carrés des écarts de y (Réponse analytique).

L'écart type des résidus :

$$S_r = \sqrt{\frac{SCEy - aSPExy}{N-2}} \quad \text{Eq (9)}$$

❖ Tests de comparaison de deux droites

✚ Test de comparaison des pentes

La comparaison des pentes a_1 et a_2 s'effectue avec un test de Student, ce test se fait à fin de vérifier si un effet de matrice existe.

$$t = \frac{|a_1 - a_2|}{\sqrt{S^2 a_1 * S^2 a_2}} \quad \text{Eq (10)}$$

Alors, si $t_{cal} < t_{tab}(\alpha, N_1 + N_2 - 4)$ lu dans la table de Student, on peut affirmer que les pentes ne sont pas significativement différentes au risque α , c'est-à-dire qu'il n'y a pas d'effet de matrice.

✚ Test de comparaison des ordonnées à l'origine

La comparaison de b_1 et b_2 s'effectue aussi avec un test de Student, ce test est effectué pour vérifier l'absence de l'effet systématique.

$$t = \frac{|b_1 - b_2|}{\sqrt{S^2 b_1 * S^2 b_2}} \quad \text{Eq (11)}$$

Si $t_{cal} < t_{tab} (\alpha, N_1+N_2-4)$ lu dans la table de Student, on peut affirmer que les ordonnées à l'origine ne sont pas significativement différentes au risque α , c'est-à-dire qu'il n'y a pas d'effet systématique.

✚ Test de comparaison de l'ordonnée à l'origine avec 0

Cette comparaison se fait également par un test de Student selon la relation suivantes :

$$t_1 = \frac{|b_1|}{\sqrt{s^2 b_1}} \quad \text{et} \quad t_2 = \frac{|b_2|}{\sqrt{s^2 b_2}} \quad \text{Eq (12)}$$

Si $t_{cal} < t_{tab} (\alpha, N-2)$ lu dans la table de Student, on peut affirmer que l'ordonnée à l'origine n'est pas significativement différente de zéro au risque α . Donc on peut calibrer avec un seul point à 100%.

b. Justesse

Il est tout d'abord nécessaire de calculer le recouvrement R pour chaque quantité trouvée d'après la formule suivante:

$$R\% = \frac{\text{Quantité trouvée}}{\text{Quantité introduite}} * 100 \quad \text{Eq(13)}$$

✚ Test d'homogénéité des variances :

Le test de COCHRAN est appliqué pour vérifier l'homogénéité des variances constitutives de l'erreur expérimentale. Dans ce test on vérifie l'homogénéité des variances de recouvrement.

✚ Test d'homogénéité des moyennes :

On procède à une analyse par ANOVA pour vérifier s'il existe l'effet de variation des moyennes de différents niveaux. Dans ce test on vérifie l'homogénéité des variances de recouvrement.

✚ Estimation du recouvrement moyen :

Après avoir vérifié le test d'homogénéité des moyennes des recouvrements, il est possible de calculer la valeur du recouvrement moyen R_{moy} et son intervalle de confiance (IR) d'après les formules suivantes :

$$IR_{moy} = R_{moy} \frac{t(\alpha, N-1) * ST}{\sqrt{N}} \quad \text{Eq(14)} \quad ST = \sqrt{\frac{\sum \sum (Y_{ij} - Y_{moy})^2}{N - 1}} \quad \text{Eq(15)}$$

N: nombre total de résultats. ST: écart-type estimé total. t: lu dans la table de student $t(\alpha, N-1)$. Avec N le nombre de mesure et α c'est le risque.

c. Fidélité

✚ Test d'homogénéité des variances des recouvrements

Le test de Cochran permet d'identifier une ou des variances suspectes ou aberrantes dont la valeur est exceptionnellement faible vis à vis des autres variances.

✚ Recherche d'une moyenne des recouvrements suspecte ou aberrante

« Test de GRUBBS simple »

Ce test permet d'identifier une ou des séries (cellules,...) suspectes ou aberrantes dont la moyenne est exceptionnellement faible ou forte vis-à-vis des moyennes des autres séries.

$$G_1 = \frac{\max |X_i - \bar{X}|}{S_x} \quad \text{Eq(16)}$$

Avec :

X_i : Point de mesure la plus éloignée de la moyenne.

\bar{X} : Moyenne calculée total des N valeurs (moyenne des moyennes).

S_x : L'écart-type déterminé sur les p moyenne.

La valeur G ainsi calculée est comparée à la valeur lue dans un tableau de GRUBBS pour la probabilité considérée.

- Si le facteur de GRUBBS calculé est inférieur ou égal au facteur lu dans la table, alors la moyenne testée est considérée comme non aberrante au seuil de probabilité de 5%.

- Dans le cas contraire, la moyenne est dite suspecte ou aberrante selon le seuil considéré (5%) et les valeurs de la série incriminée doivent être alors testées.

✚ Estimation de l'écart type de répétabilité et de la fidélité intermédiaire

L'écart type de répétabilité est calculé par la formule suivante :

$$S_r = \sqrt{\frac{SCEr}{N-P}} \quad \text{avec } SCEr = (n_i - 1) \cdot S_i^2 \quad \text{Eq (17)}$$

L'écart type de la fidélité intermédiaire est calculé par la formule suivante:

$$S_{FI} = \sqrt{S^2_r + S^2_L} \quad \text{Eq (18)}$$

$$S^2_L = \frac{S^2_d - S^2_r}{n} \quad , S^2_d = \left(\frac{1}{p-1}\right) \left[\sum_{i=1}^P n_i (R_{moyi} - R_{moyG})^2\right] \quad , \text{ Si } S^2_L < 0 \quad , S_{FI} = S_r \quad \text{Eq (19)}$$

D'où R présente le recouvrement **Eq(15)**

✚ Estimation de répétabilité et de la fidélité intermédiaire :

La répétabilité ou limite de répétabilité qui est l'écart maximum au niveau de confiance de 95% entre deux résultats obtenues dans des conditions de répétabilité est calculée par la formule suivante:

$$\text{Seuil de répétabilité} = t(5\%, N - P) * \sqrt{2} * S_r = 2.83.S_r \quad \text{Eq (20)}$$

La fidélité intermédiaire qui est l'écart maximum au niveau de confiance de 95% est calculée par la formule suivante:

$$\text{Seuil de reproductibilité} = t(95, N - P) * \sqrt{2} * S_{FI} = 2.83.S_{FI} \quad \text{Eq (21)}$$

-Remarque: Si $FI < r$, on prend $FI = r$. On exprime les erreurs de répétabilité et de la fidélité intermédiaire sous forme de coefficient de variation.

$$CV_r = 100 * \frac{S_r}{R_{moy}} \quad , \quad CV_{FI} = 100 * \frac{S_{FI}}{R_{moy}} \quad \text{Eq (22)}$$

- **Profil basé sur la notion de l'erreur totale**

- a. Principe**

Cet outil permet de vérifier si une méthode répond aux exigences fixées. En effectuant plusieurs analyses sur plusieurs jours, il détermine les paramètres pris en compte pour la validation de méthode tels que la justesse, la fidélité intermédiaire et les incertitudes.

Le profil d'exactitude est basé sur une application directe des principes décrits dans les normes de la série ISO 5725 (1, 2, 3, 4 ; 1994)]. On y propose un modèle statistique pour estimer l'exactitude (justesse et fidélité) d'une méthode ou de résultats. Ce modèle décrit un mesurage z d'un mesurande Z sous la forme :

$z = m + B + \varepsilon$ Où m est la moyenne générale de l'échantillon homogène, B la composante du biais du laboratoire sous condition de répétabilité et ε l'erreur aléatoire survenant dans chaque mesurage, sous condition de répétabilité. Dans le cas d'une étude inter-laboratoires, la composante du biais B provient des laboratoires, mais elle peut aussi provenir de toute autre source d'incertitude, comme le jour, l'opérateur, l'instrument dans le cas d'une étude intra-laboratoire. A partir de l'écart-type de reproductibilité calculée selon

les recommandations de la norme ISO 5725, on construit un intervalle dit de tolérance (ou de prédiction) qui contient une proportion β de futurs résultats [6].

b. Avantages de l'approche de l'erreur totale

La méthode de validation reposant sur le concept de l'erreur totale en combinant les deux erreurs, aléatoire et systématique, présente plusieurs avantages par rapport aux approches classiques :

- ✓ Appliqué quelque soit le domaine d'activité et la matrice étudiée.
- ✓ Méthode d'interprétation graphique très simple et visuelle qui ne s'embrasse pas de tests statistique toujours délicats à décrypter
- ✓ Permet de générer différents modèles d'étalonnage .

b. Relations

Avant tout **j** : c'est le niveau de concentration.

p : c'est l'indice du jour ou la série.

n : nombre de répétition par jour.

Calcul de la justesse

$$\text{Biais absolu (mg/l)} \quad B_j = \bar{Z}_j - \bar{X}_j \quad \text{Eq (23)}$$

$$\text{Biais relatif (\%)} \quad B_j(\%) = \frac{\bar{Z}_j - \bar{X}_j}{\bar{X}_j} * 100 \quad \text{Eq (24)}$$

$$\text{Recouvrement :} \quad R_j(\%) = \frac{\bar{Z}_j}{\bar{X}_j} * 100 \quad \text{Eq (25)}$$

Avec \bar{Z}_j : la moyenne de concentration retrouvé par un niveau.

\bar{X}_j : la moyenne de concentration introduite par un niveau.

Calcul de la fidélité :

$$S^2_{\text{inter groupe}} = 1/n * (CM_{\text{inter groupe}} - CM_{\text{intra groupe}}) \quad \text{et} \quad CM_{\text{intra groupe}} = S^2_{\text{intra groupe}}$$

❖ Si $CM_{\text{intra groupe}} < CM_{\text{inter groupe}}$

$$S^2_{\text{rép}} = CM_{\text{intra groupe}} \quad \text{et} \quad S_{\text{FI}} = \sqrt{S^2_{\text{intra groupe}} + S^2_{\text{inter groupe}}} \quad \text{Eq(26)}$$

❖ Si $CM_{\text{intra groupe}} > CM_{\text{inter groupe}}$

$$S^2_{\text{inter groupe}} = 0 \quad \text{et} \quad S_{\text{FI}} = S_T \quad \text{avec} \quad S^2_T \text{ est la variance totale de toutes les mesures.}$$

$$CV_{\text{rép}}(\%) = (S_{\text{rép}} / \bar{X}_j) * 100 \text{ et } CV_{\text{FI}}(\%) = (S_{\text{FI}} / \bar{X}_j) * 100 \quad \text{Eq (27)}$$

✚ Calcul des intervalles de tolérance de type β -expectation

$$\text{Rapport : } R_j = \frac{S^2_{\text{inter groupe } j}}{S^2_{\text{intra groupe } j}} \quad \text{Eq (28)}$$

$$\text{Constante: } B_j = \sqrt{\frac{R_j + 1}{n * R_j} + 1} \quad \text{Eq(29)}$$

$$\text{Ddl : } V = [(R_j + 1)^2 / (((R_j + (1/n))^2 / ((1 - (1/n)) / (n * p))))] \quad \text{Eq(30)}$$

$$\text{Quantile : } Q_t = \text{loi.student.inverse}(V, \frac{1 + \beta}{2})$$

$$L_j = \text{Biais \%} - Q_t(V, \frac{1 + \beta}{2}) * \sqrt{(1 + (\frac{1}{pn * B_j^2})) * CV_{\text{FI}}} \quad \text{Eq(31)}$$

$$U_j = \text{Biais \%} + Q_t(V, \frac{1 + \beta}{2}) * \sqrt{(1 + (\frac{1}{pn * B_j^2})) * CV_{\text{FI}}} \quad \text{Eq (32)}$$

✚ Construction du profil d'exactitude :

Le profil d'exactitude de la méthode s'obtient en reliant d'une part les bornes L_j entre elles ($L_1 \rightarrow L_2 \dots \rightarrow L_j$) et d'autre part les bornes U_j entre elles ($U_1 \rightarrow U_2 \dots \rightarrow U_j$)

Chapitre III

ETUDE PRATIQUE

Le cadmium fait partie des métaux lourds les plus dangereux sur la santé humaine et sur l'environnement. Même à de faibles concentrations, ce qui implique de le quantifier avec une exactitude et justesse données dans nos résultats .d'où provient l'exigence de la validation de la méthode de dosage de cadmium.

C'est dans ce contexte des travaux de mise au point de la méthode d'analyse de cadmium ont démarré au laboratoire de contrôle qualité (LCQ) de phosboucraa pour valider la méthode (SAAF) de dosage du cadmium pour garantir et juger nos futurs résultats d'analyses.

Ce chapitre contient deux axes

Le premier axe concernera le principe, les réactifs et le mode opératoire de la méthode de dosage de cadmium dans les phosphates.

Le deuxième axe concernera la validation de la méthode d'analyse de cadmium en se référant sur les deux méthodes :

- ❖ La méthode classique.
- ❖ Profil d'exactitude

I- La méthode de dosage de cadmium dans le phosphate

1-Principe

Mesure de la teneur en cadmium par spectrométrie d'absorption atomique dans une flamme Air-Acétylène .Longueur d'onde 228,8 nm [7].

2-Domains d'application-types d'échantillons

Phosphates minéraux naturels, acides phosphoriques, engrais et gypses dont les teneurs ne dépassent pas 0,2 % de Cd [7].

3-Appareillage et réactifs

a.Appareillage :

- _ Matériel courant de laboratoire
- _ Balance
- _ Plaque chauffante

b. Réactifs :

- ✚ Acide perchlorique. $d=1.67$
- ✚ Solution de cadmium (1 g/l) préparée à partir d'un sel soluble de cadmium ($3 \text{ CdSO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) pour analyse
- ✚ Solution de CaO à 50g/l

4-Préparation des échantillons

a. Prise d'essai

✚ **Cas des phosphates :**

Peser 2g de phosphate finement broyé et préalablement séché entre 100 °C et 110°C pendant 2 heures [7].

b. Attaque :

Mettre la prise d'essai dans un bêcher de 250 ml. Puis verser 25 ml HClO_4 . Recouvrir d'un verre de montre. Chauffer sur une plaque chauffante jusqu'à attaque complète. Laisser refroidir et transvaser quantitativement dans une fiole jaugée de 100 ml [7].

Ajuster au trait de jauge, homogénéiser par agitation, filtrer sur papier filtre plissé. recueillir le filtrat pour analyse [7].

5-Analyse par spectromètre d'absorption atomique

a. Préparation des étalons ou la gamme d'étalonnage (Sans matrice):

-Préparation une solution mère à 1g/l de cadmium : SM_0 à partir d'un sel soluble de cadmium pour analyse ($3\text{CdSO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$).

-Solution fille à $10\mu\text{g/ml}$ de Cd : SM_1 .

-Prendre 10 ml de SM_0 , avec une pipette de précision l'introduire dans une fiole de 1 litre.[7]

✚ **Préparation de la gamme d'étalonnage (Sans matrice):**

Introduire dans des fioles jaugées de 250 ml, les réactifs selon le tableau 3 suivant :

Témoins	T ₀	T ₁	T ₂	T ₃	T ₄
Volume de SM ₁ (ml)	0	6,25	12,5	25	37,5
HClO ₄ (ml)	18,5	18,5	18,5	18,5	18,5
Volume de CaO (3)	25	25	25	25	25
H ₂ O distillée (ml)	Compléter au trait de jauge				
Concentration Cd (µg/ml)	0	0,25	0,5	1	1,5

Tableau 3 : Mode opératoire de préparation de la gamme d'étalonnage

b. Passage à l'appareil :

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

- Placer la lampe de cadmium creuse
- Caler le monochromateur sur la raie de 228,8 nm
- Régler le brûleur (positionnement)
- A vérifié : le nébuliseur, et la tête du brûleur [7].

II-Validation par la Méthode classique

Le tableau 4 figure les concentrations et les absorbances lues par le SAAF pour chaque concentration (niveau). Chaque mesure est répétée 3 fois. Les moyennes des absorbances pour chaque niveau figurent également dans le tableau 4.

niveau	Concentration mg/l	Absorbance (y _{ij})	Absorbance moy (ȳ _i)
1	0.5	0.0847	0.085
	0.5	0.0856	
	0.5	0.0854	
2	0.75	0.1239	0.124
	0.75	0.1238	
	0.75	0.1232	
3	1	0.1623	0.162
	1	0.1608	
	1	0.1627	
4	1.25	0.203	0.204
	1.25	0.2027	
	1.25	0.2064	
5	1.5	0.2395	0.242
	1.5	0.2424	
	1.5	0.2445	

Tableau 4 : Les données brutes (sans matrice)

c. Gamme d'ajout dosée (avec matrice)

On effectue le même mode opératoire que la gamme d'étalonnage mais on ajoute dans chaque fiole 2 ml d'un échantillon traité de phosphate (l'échantillon contient le cadmium).

niveau	Concentration mg/l	Absorbance (y_{ij})	Absorbance moy (\bar{y}_i)
0	0.0775	0.018	0.018
	0.0832	0.0189	
	0.0749	0.0176	
1	0.6012	0.1005	0.101
	0.607	0.1014	
	0.6095	0.1018	
2	0.8457	0.139	0.140
	0.8603	0.1413	
	0.8514	0.1399	
3	1.1047	0.1798	0.179
	1.0933	0.178	
	1.1034	0.1796	
4	1.3294	0.2152	0.215
	1.3313	0.2155	
	1.3225	0.2141	
5	1.5996	0.2565	0.255
	1.5796	0.2546	
	1.5802	0.2547	

Tableau 5: Les données brutes (avec matrice)

1-Etude de la spécificité

La figure 10 ci-dessous présente la superposition des deux droites de régression D1 et D2 :

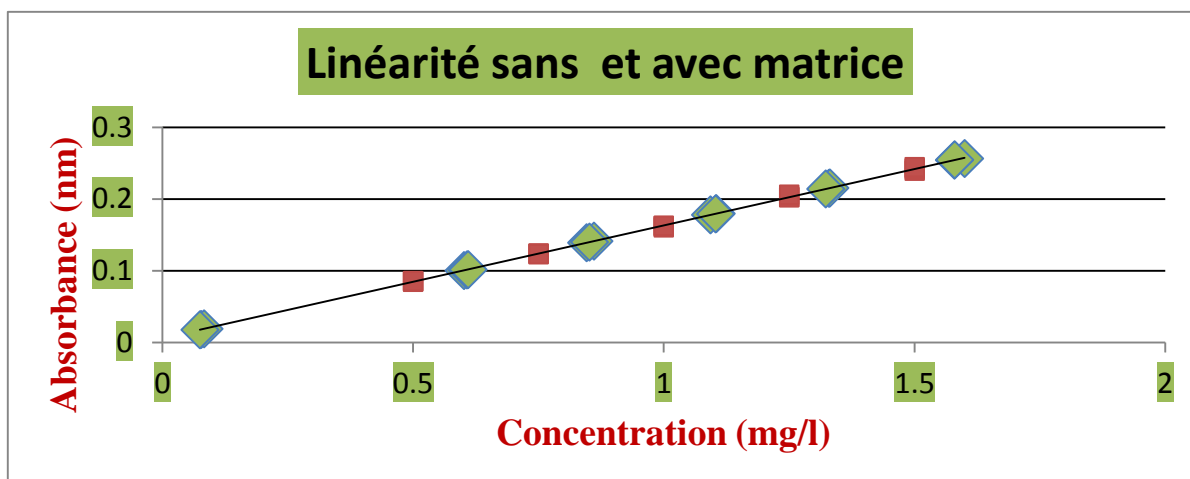


Figure 10 : Superposition des deux droites de régression D1 et D2

De cette figure en remarque que les deux droits D1 et D2 se superposent parfaitement, d'où le non existence d'un effet de matrice et que la méthode est spécifique pour l'analyse du cadmium.

2-Etude de la linéarité

a. Vérification de l'homogénéité des variances des niveaux :

Avant d'effectuer des calculs de régression .il convient de vérifier l'homogénéité des variances entre les différents niveaux selon le test de Cochran

✚ Test d'homogénéité des variances (Test de COCHRAN) sans matrice

Dans le tableau 6 ci-dessous, on calcule l'écart-type pour chaque niveau (sans matrice).

Niveau	Concentration mg/l	Absorbance (nm)	Absorbance moy	Si ²
1	0.5	0.0847	0.085	2.2333E-07
	0.5	0.0856		
	0.5	0.0854		
2	0.7500	0.1239	0.124	1.4333E-07
	0.7500	0.1238		
	0.7500	0.1232		
3	1.0000	0.1623	0.162	1.0033E-06
	1.0000	0.1608		
	1.0000	0.1627		
4	1.2500	0.203	0.204	4.2233E-06
	1.2500	0.2027		
	1.2500	0.2064		
5	1.5000	0.2395	0.242	6.3033E-06
	1.5000	0.2424		
	1.5000	0.2445		

Tableau 6 : Calcule des variances (sans matrice)

On calcul C_{cal} a partir de l'équation (1).

Test de Cochran				
Sans matrice	Si ² max	Σsi^2	C calculé	Ccritique(5%,3,5)
	6.3033E-06	0.0000119	0.530	0.684

Tableau 7 : Tableau du test de Cochran.

D'après le tableau de Cochran présenté en observe que $C_{calculé} < C_{critique}$ donc l'ensemble des variances de l'agamme de l'intervalle étudié sont homogènes au seuil de 5%.

✚ Test d'homogénéité des variances (Test de COCHRAN) avec matrice

Niveau	Concentration mg/l	Absorbance (nm)	Absorbance moy	Si ²
1	0.0775	0.018	0.018	4.4333E-07
	0.0832	0.0189		
	0.0749	0.0176		
2	0.6012	0.1005	0.101	4.433E-07
	0.607	0.1014		
	0.6095	0.1018		
3	0.8457	0.139	0.140	1.343E-06
	0.8603	0.1413		
	0.8514	0.1399		
4	1.1047	0.1798	0.179	9.733E-07
	1.0933	0.178		
	1.1034	0.1796		
5	1.3294	0.2152	0.215	5.433E-07
	1.3313	0.2155		
	1.3225	0.2141		
6	1.5996	0.2565	0.255	1.143E-06
	1.5796	0.2546		
	1.5802	0.2547		

Tableau 8: Calcule des variances (avec matrice)

Test de Cochran				
Sans matrice	Si ² max	Σsi ²	C calculé	C _{critique} (5%,3,6)
	1.343E-06	0.000005	0.275	0.616

Tableau 9 : Tableau du test de Cochran.

Le tableau de Cochran présenté montre que C calculée < C tabulée donc l'ensemble des variances pour l'ensemble des points de gamme de l'intervalle étudié sont homogènes au seuil de 5%.

b. Régressions linéaires

La régression linéaire, basée sur la méthode des moindres carrés, permet de montrer qu'il existe une relation linéaire entre les concentrations introduites et les réponses.

Les paramètres des deux droites D1 (sans matrice) et D2 (avec matrice). Ces valeurs sont regroupées dans le tableau 10. En utilisant les équations 4, 5, 6, 7, 8, et 9.

	Sans matrice	Avec matrice
Pente des droites a1 et a2	0.1577	0.1573
Variance de la pente des droites S ² a	1.4940E-06	1.8916E-08
Ordonnées à l'origine des droites b1 et b2	0.0057	0.0059
Variance des ordonnées à l'origine S ² b	1.6808E-06	2.0780E-08
Coefficient de détermination R ²	99.99	99.99
Variance résiduelle S ² r	2.8013E-06	8.2531E-08

Tableau 10 : Paramètres des deux droites D1 et D2

Tests d'adéquation du modèle linéaire par analyse de variance :

L'analyse des variances 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)

b. Test de vérification de l'existence d'une pente significative par test de Fisher (ANOVA)

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

Les résultats de ce test est résumé dans le tableau 11 suivant d'après Eq(2) :

	Source de variation	SCE	ddl	variance	F1	F _{tabulé(5%, 1,13)}
Sans matrice	Résiduelle	0.0000364	13	0.0000028	16641.394	4.667
	régression	0.0466181	1	0.0466181		
	totale	0.0466545	14	0.0033325		
Avec matrice	Source de variation	SCE	ddl	variance	F1	F(5%, 1,16)
	Résiduelle	0.0000013	16	0.0000001	1308351.003	4.494
	régression	0.1079789	1	0.1079789		
totale	0.1079802	17	0.0063518			

Tableau 11 : Vérification de l'existence d'une pente significative par test de Fisher.

D'après le tableau 11 en remarque que $F_1 > F_{\text{tabulaire}}$ alors il existe une pente significative pour la droite D1 et D2, donc il existe une dépendance linéaire au seuil $\alpha = 0,05$.

c. Test de vérification de la validité de la droite de régression par le test de Fisher (ANOVA)

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 s'assurer que la variance caractérisant l'erreur due à une erreur de modèle est bien inférieure à l'erreur expérimentale.

Le résultat de ce test est résumé dans le tableau 12 suivant d'après Eq(3):

Sans matrice	Source de variation	SCE	ddl	variance	F1	F(5%, p-2,N-p)
	Résiduelle	0.0000364	13	0.000003	1.769	3.708
	expérimentale	0.0000238	10	0.0000024		
erreur modèle	0.0000126	3	0.000004			
Avec matrice	Source de variation	SCE	ddl	variance	F2	F(5%, p-2,N-p)
	Résiduelle	0.0000013	16	0.0000001	2.595	3.259
	expérimentale	0.0000098	12	0.0000008		
erreur modèle	0.0000085	4	0.0000021			

Tableau 12: Vérification de la validité de la droite de régression par le test de Fisher.

D'après les résultats illustrés dans le tableau 12, La valeur F1 calculée (Eq(3)) est inférieure à la valeur lue sur la table de FISHER F (5% ; p-2 ; N-p) ; on conclut que le test n'est pas significatif. On conclut qu'il n'existe pas un manque d'ajustement donc le domaine d'étude est linéaire, le domaine de linéarité est valide au seuil $\alpha = 0,05$.

d. Tests de comparaison des deux droites :

➤ **Comparaison des pentes a1 et a2**

La comparaison des pentes a1 et a2 s'effectue avec un test student. (Eq (10))

En utilisant les valeurs des pentes a1, a2, Sa1 et Sa2, on déduit la valeur de t calculé. Pour un nombre de répétition totale (N) de 33 et pour un niveau de confiance de 95% la valeur de t(95%,29) lue sur la table de Student est de 2.042. Le résultat de ce test est résumé dans le tableau 13 suivant :

	t calculé	t critique (95%,29)
Test de student	0.293	2.045

Tableau 13: Comparaison des pentes de par test de Student.

On a t calculée $<$ t tabulée donc les pentes a_1 et a_2 ne sont pas significativement différentes au risque de 5% et avec $\nu = 29$ ($N-4$). Il n'existe donc pas un effet de matrice dans la méthode du dosage de cadmium. Alors la méthode est spécifique

➤ **Comparaison des ordonnées à l'origine b_1 et b_2**

La comparaison des ordonnées à l'origine b_1 et b_2 s'effectue avec un test de student Eq(11)

	t calculé	t critique (95%,29)
Test de student	0.147	2.045

Tableau 14 : Comparaison des ordonnées à l'origine par test de Student.

Puisque t calculé $<$ t tabulée, les ordonnées à l'origine (b_1 , b_2) ne sont pas significativement différentes au risque de 5% et avec $\nu = 29$, ce qui permet de dire qu'il n'existe pas un effet systématique dans la méthode du dosage de cadmium.

➤ **Comparaison des ordonnées à l'origine b_1 et b_2 avec zéro**

Une fois démontrée qu'il existe bien une relation linéaire entre les X_{ij} et les Y_{ij} , il faut vérifier que l'ordonnée à l'origine de la droite n'est pas statistiquement différente de 0.

Cette vérification se fait par un test de STUDENT Eq (12). les valeurs de $b_1, b_2, S^2_{b_1}$ et $S^2_{b_2}$ permettent de calculer t_1 et t_2 . Ces valeurs sont comparées à celles lu sur les tables de STUDENT pour un risque de 5% et un ddl égale à 13 (sans matrice) et un ddl égale à 16 (avec matrice) respectivement. Les résultats sont illustrés dans le tableau 15.

Sans matrice	Test de student	t calculé	t critique (95%,13)
		4.407	2.160
Avec matrice	Test de student	t calculé	t critique (95%,16)
		40.966	2.120

Tableau 15 : Comparaison des ordonnées à l'origine avec zéro

Puisque t calculée $>$ t tabulée (α , $N-2$) ce qui permet de conclure que les deux ordonnées à l'origine sont significativement différentes de zéro au seuil de probabilité de 5%. Alors la calibration peut se faire avec deux points au minimum.

Conclusion

La linéarité de la méthode et validé au seuil de la probabilité de 5% dans la gamme [1,1.5mg/l] en titre de Cadmium.

3- Etude de la fidélité

La répétabilité et la fidélité intermédiaire sont observées à une concentration de 1 mg/l.

Détermination de pourcentage de recouvrement

Les données sont résumées dans le tableau 16 ci-dessous :

séries	Conc introd (mg/L)	Absorbance	Conc retrouv. (mg/L)	Rij%	Rmoyi	si ²
1	1	0.2258	1.004	100.42	99.74	0.1254
	1	0.2236	0.993	99.34		
	1	0.2238	0.994	99.44		
	1	0.2246	0.998	99.84		
	1	0.2242	0.996	99.64		
	1	0.2246	0.998	99.84		
	1	0.2242	0.996	99.64		
2	1	0.2246	0.998	99.84	100.47	0.5736
	1	0.2248	0.999	99.94		
	1	0.2248	0.993	99.34		
	1	0.2276	1.013	101.30		
	1	0.2264	1.007	100.72		
	1	0.2274	1.012	101.20		
	1	0.2268	1.009	100.92		
3	1	0.2276	1.013	101.30	101.54	0.249
	1	0.2282	1.016	101.60		
	1	0.2284	1.017	101.70		
	1	0.2264	1.007	100.72		
	1	0.2276	1.013	101.30		
	1	0.2296	1.023	102.28		
	1	0.2288	1.019	101.90		
				100.58	0.9084	
				RmoyG	écart-type	
Ecart type générale				0.9285		

Tableau 16 : Données utilisés pour évaluer la fidélité

Homogénéité des variances par le test de Cochran :

Le résultat de ce test est résumé dans le tableau 17 suivant :

TEST DE COCHRAN			
S ² _{max}	∑Si ²	C ₀ calculé	C (5%,7,3)
0.57356	0.947943	0.605	0.707

Tableau 17 : Homogénéité des variances de fidélité par le test de Cochran.

Les résultats indiqués sur le tableau [$C_{\text{calculé}} = 0,605 < C_{\text{tabulé}} = 0,707$], nous permettent de dire que les variances des trois groupes peuvent donc être considérées comme homogènes au seuil $\alpha = 5\%$.

✚ Recherches des moyennes et des valeurs suspectes (Test de GRUBBS) :

Une fois vérifiée l'homogénéité des variances, il est possible de s'assurer que les erreurs inter et intra-groupes ne diffèrent pas ; ce test doit être non significatif au seuil de 5 %. Le résultat de ce test est illustré dans le tableau 18 suivant :

TEST DE GRUBBS	Test des moyennes		$G1_{\text{calculé}}$	$G_{\text{table}(5\%,3)}$
		MAX[R_i moy]	101.54	1.06
	MIN[R_i moy]	99.74	0.93	

Tableau 18: Moyens aberrants des données de fidélité par test de GRUBBS

Les valeurs $G1$ trouvées sont inférieures à la valeur lue sur la table de GRUBBS, alors les moyennes testées sont homogènes au seuil de probabilité de 5%.

Le test de GRUBBS appliqué sur les données de fidélité nous a permis de bien montrer qu'il n'existe aucune moyenne aberrante dans l'ensemble des données.

Après avoir vérifié l'homogénéité des variances de l'ensemble des données de fidélité ainsi que l'absence des moyennes aberrantes, nous pouvons passer aux calculs des coefficients de variation de répétabilité et de fidélité intermédiaire.

✚ Estimation de la répétabilité et la Fidélité intermédiaire :

La fidélité de la procédure est jugée satisfaisante compte tenu des valeurs des coefficients de variation de répétabilité CV_r et de ceux de la fidélité intermédiaire CV_{FI} .

Le résultat de cette estimation est résumé dans le tableau 19 suivant :

► Répétabilité :

	Variance (S_r^2)	$t_{(95\%)}$	Seuil de répétabilité	CV_r
Répétabilité	0.316	2.101	1.67	0.56

Tableau 19 : Calcul du coefficient de répétabilité.

Nous observons bien que le coefficient de variation de la répétabilité Eq(22) est égal à 0,56%, il est inférieur à 2% donc la méthode est répétable.

► **Fidélité Intermédiaire :**

Reproductibilité	n	S_d^2	S_L^2	S_{FI}^2	CV_{FI}
	7	5.78	0.78	1.10	1.04
	t(95%)		Seuil de reproductibilité		
	2.09	3.09			

Tableau 20 : Calcul de coefficient de fidélité intermédiaire.

Nous observons bien que le coefficient de variation de fidélité intermédiaire Eq(22) est égal à 1,04%, il est inférieur à 2% ce qui est acceptable.

Conclusion : Selon les résultats obtenus on peut dire que la méthode est fidèle.

4-Etude de la justesse

L'étude statistique de la justesse est réalisée après avoir vérifié que :

- La linéarité du signal pour l'ajout dans la matrice et sans matrice est satisfaisante
- Les deux droites sans matrice et avec matrice sans superposables.

Cette étude statistique s'effectue sur les recouvrements entre les pesées retrouvées est introduites. les pesées retrouvées sont estimées selon le système de référence étalons 100% pour notre cas l'étalons 100% c'est la concentration 1 ppm dans la gamme d'étalonnage par laquelle on détermine la pente de chaque jour :

Avec la pente = $\frac{\text{Absorbance}}{\text{Concentration}}$

	jour1	jour2	jour3
la pente (a)	0.1623	0.1608	0.1627

Soient les données brutes d'une procédure de justesse sont exprimées par les pourcentages de recouvrement par rapport à la quantité introduite en cadmium dans les échantillons Le tableau 21 ci-dessous présente le pourcentage de recouvrement calculé à partir de la relation suivante :

niveau	Q. introduite.	Absorbance	Q. Retrouvée.	Rij%	S _i ²
1	0.6012	0.1005	0.6192	103.00	3.2542E-05
	0.607	0.1014	0.6306	103.9	
	0.6095	0.1018	0.6257	102.7	
2	0.8457	0.139	0.8564	101.3	5.0498E-05
	0.8603	0.13607	0.8462	98.4	
	0.8514	0.1399	0.8599	101.0	
3	1.1047	0.1798	1.1078	100.3	4.3219E-06
	1.0933	0.178	1.1070	101.2	
	1.1034	0.1796	1.1039	100.0	
4	1.3294	0.2152	1.3259	99.7	0.00014856
	1.3313	0.2155	1.3402	100.7	
	1.3225	0.2141	1.3159	99.5	
5	1.5996	0.2565	1.5804	98.8	9.1927E-05
	1.5796	0.2546	1.5833	100.2	
	1.5802	0.2547	1.5655	99.1	

Tableau 21 : Calcul du taux de recouvrement de la justesse

Avec $Q. \text{ Retrouvée} = \frac{y_{ij}}{a_i}$ a_i la pente du jour i .

Test d'homogénéité des variances :

TEST DE COCHRAN			
S ² _{max}	$\sum_{i=1}^p S_i^2$	C ₀ calculé	C _(5%,3,5)
2.577026937	4.351198	0.592	0.684

Tableau 22 : Vérification de l'homogénéité des variances de recouvrement

Puisque C₀ calculée est inférieure à C tabulée, donc l'ensemble des variances sont considérés homogènes au seuil de probabilité α = 5%.

✚ Test d'homogénéité des moyennes par Test de Fisher :

Une fois l'homogénéité des variances est vérifiée, il est possible de s'assurer que les erreurs intergroupes et intra-groupes ne diffèrent pas.

Source de variation	SCE	DDL	Variances	F_l	$F_{(5\%,4,10)}$
Expérimentale (intra)	8.70240	10	0.870240	7.516	3.48
Factorielle (inter)	26.165	4	6.541		
Totale	34.867	14	2.490		

Tableau 23: Etude de validité des moyennes de recouvrement par test de Fisher

Interprétation : On a $F_1 > F(5\%)$, on conclut que les moyennes ne sont pas homogènes.

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

N	\bar{R}	ST	$t_{(5\%)}$	IRM	
				min	max
15	100.65	1.58	2.14	99.78	101.52

Tableau 24 : Estimation du recouvrement moyen et de son intervalle de confiance

Conclusion: Le taux de recouvrement varie entre 99,78 et 101,52 % ; la valeur 100 couvre ce domaine donc la méthode est juste.

III-Validation par le profil d'exactitude

1-Plan expérimental

On procède le même mode opératoire que la méthode classique sauf on effectue trois séries. Les résultats obtenus, après la réalisation des essais du plan de calibration et du plan de validation, sont organisés dans les tableaux 25 et 26 suivants :

niveau	Concentration (mg/ml)	Absorbance (nm)		
		série1	série2	série3
1	0.5	0.0847	0.0836	0.1063
	0.5	0.0856	0.0846	0.1021
	0.5	0.0854	0.0837	0.1042
2	0.7500	0.1239	0.123	0.1539
	0.7500	0.1238	0.1228	0.154
	0.7500	0.1232	0.1235	0.1536
3	1.0000	0.1623	0.1631	0.2033
	1.0000	0.1608	0.163	0.201
	1.0000	0.1627	0.1638	0.1996
4	1.2500	0.203	0.2014	0.2438
	1.2500	0.2027	0.2003	0.2448
	1.2500	0.2064	0.2003	0.2429
5	1.5000	0.2395	0.2385	0.2849
	1.5000	0.2424	0.2375	0.2818
	1.5000	0.2445	0.239	0.2818

Tableau 25 : Les données brutes PC

niveau	Concentration (mg/ml)	Absorbance (nm)		
		série1	série2	série3
1	0	0.018	0.0166	0.0206
	0	0.0189	0.0174	0.0209
	0	0.0176	0.0167	0.0219
2	0.5	0.1005	0.1019	0.0987
	0.5	0.1014	0.1021	0.1105
	0.5	0.1018	0.1018	0.1186
3	0.7500	0.139	0.1438	0.1608
	0.7500	0.1413	0.1427	0.1673
	0.7500	0.1399	0.1438	0.1715
4	1.0000	0.1798	0.1829	0.2135
	1.0000	0.178	0.1838	0.2192
	1.0000	0.1796	0.183	0.2173
5	1.2500	0.2152	0.2266	0.2464
	1.2500	0.2155	0.2242	0.2593

	1.2500	0.2141	0.2244	0.2578
6	1.5000	0.2565	0.268	0.2778
	1.5000	0.2546	0.2649	0.3061
	1.5000	0.2547	0.2663	0.3086

Tableau 26 : Les données brutes PV

2-Modules d'talonnage

Pour transformer les absorbances mesure en concentration en utilise la prédiction inverse par défèrent module générer suivant :

Modèle généré	N° de série	Intercept(a_0)	Coefficient(a_1)	Coefficient (a_{11})	R ² %
Droite passant par l'origine	série 1		0.1628		99.98
	série 2		0.1611		99.98
	série 3		0.1952		99.98
linéaire simple	série 1	0.0057	0.1577		99.92
	série 2	0.0074	0.1545		99.97
	série 3	0.0119	0.1876		99.93
Logarithme	série 1	-1.8091	0.9534		99.93
	série 2	-1.8091	0.9534		99.93
	série 3	-1.6179	0.9124		99.84
Racine carré	série 1	0.0162	0.3883		99.93
	série 2	0.0187	0.3840		99.98
	série 3	0.0397	0.4050		99.78
Linéaire quadratique	série 1	-0.1522	0.4041	-0.1078	99.12
	série 2	-0.1530	0.4004	-0.1007	99.10
	série 3	-0.1838	0.4004	-0.1231	99.49

Tableau 27 : Les résultats statistique des modules d'étalonnage générer

3-Sélection du modèle de régression approprié

Différents profils d'exactitude sont construits à partir de ces données. (Voir l'annexe)

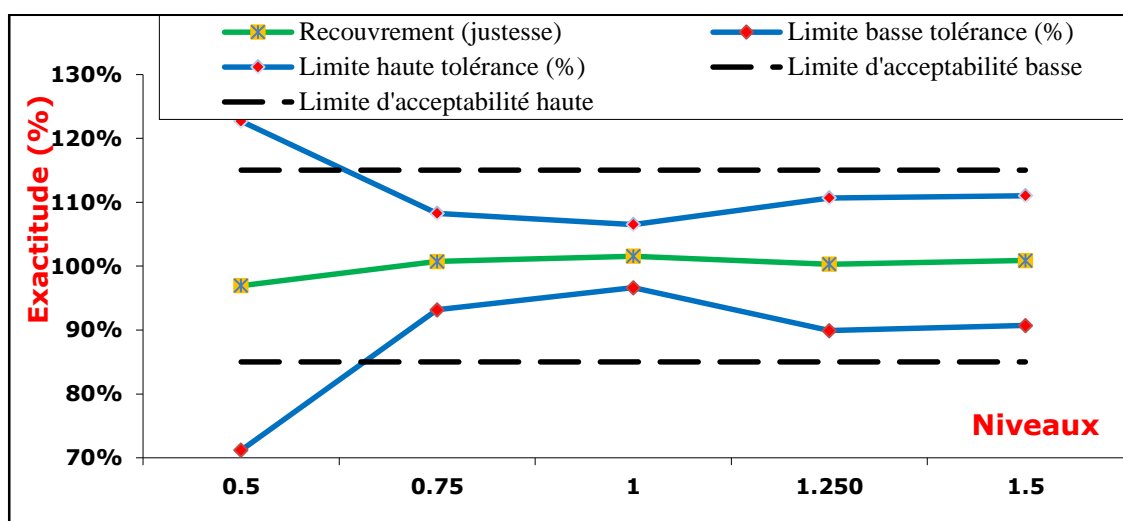


Figure 11 : Profil d'exactitude du modèle de régression logarithmique.

A l'examen de ces profils, nous avons constaté que l'intervalle de tolérance (IT) se trouve dans les limites d'acceptations ($\pm 15\%$) dans le modèle **Logarithmique**. Ceci pour tous les niveaux de concentrations à l'exception du niveau le plus faible (0, 5 mg /l), mais leur application en routine peut être longue et pas simple. En conséquence, nous avons sélectionné le modèle logarithmique qui, d'une part répond aux objectifs de notre méthode, et d'autre part est commode en analyse de routine.

4-Justesse

La justesse fournit une indication sur les erreurs systématiques de la procédure analytique. Elle est exprimée en biais absolu (mg/l) ou en biais relatif (%). Elle est estimée au moyen des standards de calibration sur cinq niveaux de concentration (de 0, 5 à 1,5 mg/l).

Le pourcentage de récupération permet de déterminer, pour un échantillon donné et à un niveau de concentration donné, la présence d'interférence potentielle lors du processus d'analyse. Le tableau 28 présente les résultats de la justesse d'après Eq(22), Eq(24) et Eq(25).

Niveau de concentration	Concentration introduite	Concentration retrouvé	Biais absolu (%)	Biais (%)	Recouvrement (%)
1	0.5	0.486	-0.014	-2.74	97.257
2	0.75	0.758	0.008	1.06	101.060
3	1	1.019	0.019	1.91	101.913
4	1.25	1.258	0.008	0.67	100.672
5	1.5	1.519	0.019	1.26	101.261

Tableau 28 : Résultats de la justesse de la méthode de dosage de

Comme le montre le tableau 32, les recouvrements sont compris entre 97% et 101 %.

5- Fidélité

La fidélité fournit une indication sur les erreurs dues au hasard. Elle est réalisée en calculant la répétabilité et la fidélité intermédiaire à chaque niveau de concentration utilisé en validation.

Le tableau 29 présente les résultats de la fidélité d'après Eq(26) et Eq(27)

Niveau de Concentration	Concentration introduite	Répétabilité		Fidélité intermédiaire	
		S _{rép}	CV _r %	S _{FI}	CV _{FI} %
1	0.486	0.0287	5.9108	0.0513	10.5415
2	0.758	0.0161	2.1195	0.0273	3.6001
3	1.019	0.0105	1.0316	0.0238	2.3339
4	1.258	0.0229	1.8209	0.0539	4.2802
5	1.519	0.0561	3.6934	0.0773	5.0898

Tableau 29 : Résultats de la fidélité de la méthode de dosage

Nous constatons que CV_{FI} et de CV_r ne dépassant pas 5% sauf pour le premier niveau

6- Exactitude

L'exactitude reflète l'écart d'agrément entre le résultat obtenu et la valeur de référence acceptée par convention ou considéré comme valeur vraie. L'exactitude tient compte de l'erreur totale liée au résultat, c'est-à-dire des erreurs systématique et aléatoire.

L'exactitude de la méthode est représentée à partir du profil d'exactitude tel qu'il est illustré dans la figure 11.

Le tableau 30 présente les résultats de la fidélité d'après Eq(28), Eq(29), Eq(30), Eq(31) et Eq(32)

Niveau de Concentration	Concentration introduite	Limite supérieur	Intervalle de tolérance inférieure %	Intervalle de tolérance supérieure %	Limite inférieure
1	0.486	15%	-27.64	22.15	-15%
2	0.758	15%	-7.23	9.35	-15%
3	1.019	15%	-4.42	8.25	-15%
4	1.258	15%	-10.89	12.23	-15%
5	1.519	15%	-9.51	12.03	-15%

Tableau 30 : Résultats de l'exactitude de la méthode de dosage

Au vu des résultats présentés dans le tableau 30, la méthode proposée est exacte dans l'intervalle de concentration compris entre [0,75 et 1,5] mg/l, puisqu'à chaque niveau de concentration, à l'exception de la faible concentration, les différentes limites de tolérance des résultats restent incluses dans les limites d'acceptation de $\pm 15\%$.

Conclusion générale

L'objectif de ce travail réalisé au sein du laboratoire de l'OCP, est la validation de la méthode de dosage de cadmium dans les minerais phosphatés. Cette validation a été basée sur deux stratégies de validation :

✚ **Classique.**

✚ **Profil d'exactitude**

D'après les résultats obtenus suite à la vérification statistique des critères de validation : linéarité, justesse, fidélité et profil d'exactitude, on peut déduire que cette méthode analytique est valide selon les deux approches ce qui permet de conclure que cette méthode est applicable pour l'analyse en routine au sein du laboratoire interne de Phosboucraa.

Au cours de ce stage, j'ai pu assister et même réaliser des fonctions valorisantes, ce qui m'a permis d'acquérir de nouvelles connaissances dans plusieurs domaines, notamment celui du traitement de phosphate, de l'instrumentation, et des méthodes d'analyse.

Ce stage a été pour moi une occasion, d'une part, d'avoir des riches contacts humains avec tout le personnel professionnel de la société. Et d'autre part, d'avoir une idée réelle sur l'application des études statistiques à l'échelle industrielle. Ceci sera, sans doute, une énorme opportunité pour mon futur parcours professionnel.

Webographie & Bibliographique

- [1] http://www.academia.edu/6297862/PARTIE_I.
- [2] <http://www.greenfacts.org/fr/cadmium/index.htm>.
- [3] <http://www.ag2m.fr/base-documentaire/iv-les-methodes-de-mesure/iv7-la-spectrophotometrie.html>.
- [4] www.wikipedia.org.
- [5] ICH harmonised tripartie guideline. Validation of analytical procedures.
- [6] Profil d'exactitude Max Feinberg.
- [7] Document de phosboucraa.

Annexe

P	Grubbs simple		Grubbs double	
	1%	5%	1%	5%
3	1,155	1,155	—	—
4	1,496	1,481	0,000 0	0,000 2
5	1,764	1,715	0,001 8	0,009 0
6	1,973	1,887	0,011 6	0,034 9
7	2,139	2,020	0,030 8	0,070 8
8	2,274	2,126	0,056 3	0,110 1
9	2,387	2,215	0,085 1	0,149 2
10	2,482	2,290	0,115 0	0,186 4
11	2,564	2,355	0,144 8	0,221 3
12	2,636	2,412	0,173 8	0,253 7
13	2,699	2,462	0,201 6	0,283 6
14	2,755	2,507	0,228 0	0,311 2
15	2,806	2,549	0,253 0	0,336 7
16	2,852	2,585	0,276 7	0,360 3
17	2,894	2,620	0,299 0	0,382 2
18	2,932	2,651	0,320 0	0,402 5
19	2,968	2,681	0,339 8	0,421 4
20	3,001	2,709	0,358 5	0,439 1
21	3,031	2,733	0,376 1	0,455 6
22	3,060	2,758	0,392 7	0,471 1
23	3,087	2,781	0,408 5	0,485 7
24	3,112	2,802	0,423 4	0,499 4
25	3,135	2,822	0,437 6	0,512 3
26	3,157	2,841	0,451 0	0,524 5
27	3,178	2,859	0,463 8	0,536 0
28	3,199	2,876	0,475 9	0,547 0
29	3,218	2,893	0,487 5	0,557 4
30	3,236	2,908	0,498 5	0,567 2
31	3,253	2,924	0,509 1	0,576 6
32	3,270	2,938	0,519 2	0,585 6
33	3,286	2,952	0,528 8	0,594 1
34	3,301	2,965	0,538 1	0,602 3
35	3,316	2,979	0,546 9	0,610 1
36	3,330	2,991	0,555 4	0,617 5
37	3,343	3,003	0,563 6	0,624 7
38	3,356	3,014	0,571 4	0,631 6
39	3,369	3,025	0,578 9	0,638 2
40	3,381	3,036	0,586 2	0,644 5

Table pour le test de GRUBBS

P	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	0,796	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	0,596	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	0,576	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
21	0,466	0,377	0,318	0,261	0,255	0,212	0,220	0,185	0,197	0,167
22	0,450	0,365	0,307	0,252	0,246	0,204	0,212	0,178	0,189	0,160
23	0,437	0,354	0,297	0,243	0,238	0,197	0,204	0,172	0,182	0,155
24	0,425	0,343	0,287	0,235	0,230	0,191	0,197	0,166	0,176	0,149
25	0,413	0,334	0,278	0,228	0,222	0,185	0,190	0,160	0,170	0,144
26	0,402	0,325	0,270	0,221	0,215	0,178	0,184	0,155	0,164	0,140
27	0,391	0,316	0,262	0,215	0,209	0,173	0,179	0,150	0,159	0,135
28	0,382	0,308	0,255	0,209	0,202	0,166	0,173	0,146	0,154	0,131
29	0,372	0,300	0,248	0,203	0,196	0,164	0,168	0,142	0,150	0,127
30	0,363	0,293	0,241	0,198	0,191	0,159	0,164	0,138	0,145	0,124
31	0,355	0,280	0,235	0,193	0,186	0,155	0,159	0,134	0,141	0,120
32	0,347	0,280	0,229	0,188	0,181	0,151	0,155	0,131	0,138	0,117
33	0,339	0,273	0,224	0,184	0,177	0,147	0,151	0,127	0,134	0,114
34	0,332	0,267	0,218	0,179	0,172	0,144	0,147	0,124	0,131	0,111
35	0,325	0,262	0,213	0,175	0,168	0,140	0,144	0,121	0,127	0,108
36	0,318	0,256	0,208	0,172	0,165	0,137	0,140	0,118	0,124	0,106
37	0,312	0,251	0,204	0,168	0,161	0,134	0,137	0,116	0,121	0,103
38	0,306	0,246	0,200	0,164	0,157	0,131	0,134	0,113	0,119	0,101
39	0,300	0,242	0,196	0,161	0,154	0,128	0,131	0,111	0,116	0,099
40	0,294	0,237	0,192	0,158	0,151	0,126	0,128	0,108	0,114	0,097

p = nombre de laboratoires à un niveau donné

n = nombre de résultats d'essai par cellule

Valeurs critiques pour le test de Cochran

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

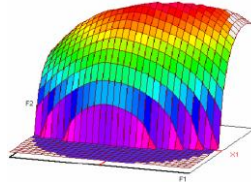
TABLE DE FISCHER (95%)

α	0.9	0.8	0.7	0.6	0.5	0.4	0.3	0.2	0.1	0.05	0.02	0.01	0.005	0.001
$1-\alpha/2$	0.55	0.6	0.65	0.7	0.8	1.376	0.85	0.9	0.95	0.975	0.99	0.995	0.997	0.999
ν														
1	0.158	0.324	0.509	0.726	1	1.376	1.962	3.077	6.313	12.70	31.82	63.65	127.3	636.5
2	0.142	0.288	0.444	0.617	0.816	1.060	1.386	1.885	2.92	4.302	6.964	9.925	14.08	31.6
3	0.136	0.276	0.424	0.584	0.764	0.978	1.249	1.637	2.353	3.182	4.540	5.840	7.453	12.92
4	0.133	0.270	0.414	0.568	0.740	0.941	1.189	1.532	2.131	2.776	3.746	4.604	5.597	8.610
5	0.132	0.267	0.408	0.559	0.726	0.919	1.155	1.475	2.015	2.570	3.364	4.032	4.773	6.868
6	0.131	0.264	0.404	0.553	0.717	0.905	1.134	1.439	1.943	2.446	3.142	3.707	4.316	5.958
7	0.130	0.263	0.401	0.549	0.711	0.896	1.119	1.414	1.894	2.364	2.997	3.499	4.029	5.408
8	0.129	0.261	0.399	0.545	0.706	0.888	1.101	1.396	1.859	2.306	2.895	3.355	3.832	5.041
9	0.129	0.261	0.397	0.543	0.702	0.883	1.099	1.383	1.833	2.262	2.821	3.249	3.689	4.780
10	0.128	0.260	0.396	0.541	0.699	0.879	1.093	1.372	1.812	2.228	2.763	3.169	3.581	4.586
11	0.128	0.259	0.395	0.539	0.697	0.875	1.087	1.363	1.795	2.201	2.718	3.105	3.496	4.436
12	0.128	0.259	0.394	0.538	0.695	0.872	1.083	1.356	1.782	2.178	2.681	3.054	3.428	4.317
13	0.128	0.258	0.394	0.537	0.693	0.870	1.079	1.350	1.770	2.160	2.650	3.012	3.372	4.220
14	0.128	0.258	0.393	0.536	0.692	0.868	1.076	1.345	1.761	2.144	2.624	2.976	3.325	4.140
22	0.127	0.256	0.390	0.532	0.685	0.858	1.061	1.322	1.711	2.073	2.508	2.818	3.118	3.792
23	0.127	0.253	0.390	0.531	0.685	0.855	1.060	1.319	1.713	2.067	2.499	2.803	3.104	3.766
24	0.127	0.256	0.39	0.531	0.688	0.856	1.059	1.318	1.710	2.063	2.492	2.797	3.090	3.744
25	0.129	0.251	0.389	0.531	0.684	0.852	1.058	1.316	1.701	2.055	2.481	2.784	3.072	3.721
26	0.129	0.256	0.386	0.539	0.684	0.855	1.055	1.315	1.705	2.055	2.476	2.778	3.069	3.706
27	0.128	0.259	0.389	0.530	0.683	0.851	1.056	1.317	1.703	2.058	2.477	2.777	3.056	3.689
28	0.126	0.255	0.383	0.530	0.683	0.856	1.056	1.312	1.701	2.044	2.467	2.763	3.047	3.679
29	0.128	0.255	0.389	0.532	0.683	0.854	1.055	1.314	1.699	2.042	2.462	2.754	3.038	3.655
30	0.127	0.256	0.389	0.53	0.682	0.853	1.054	1.314	1.697	2.042	2.457	2.75	3.029	3.646
31	0.127	0.255	0.388	0.529	0.682	0.854	1.051	1.305	1.695	2.035	2.458	2.744	3.022	3.633
32	0.127	0.255	0.388	0.529	0.682	0.853	1.055	1.306	1.693	2.036	2.448	2.738	3.014	3.621

Table de la Loi de Student

Type de fonction de réponse	Profil d'exactitude
Logarithme $\ln(Y)=a_0+a_1\ln(x)$	
Racine carré $\sqrt{Y} = a_0 + a_1\sqrt{x}$	
Linéaire Simple $Y=a_0+a_1 x$	
Linéaire quadratique $Y=a_0+a_1 x+a_2x^2$	
Droite passant par l'origine $Y=a_1x$	

Les profils d'exactitude des différents modules.



Master ST CAC Agiq

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

Nom et prénom: GARMOUM Khalid

Année Universitaire : 2015/2016

Titre: La validation interne de la méthode de dosage du cadmium dans les minerais des phosphates par spectromètre d'absorption atomique à flamme.

Résumé

Mon stage de fin d'études, a été effectué au sein du laboratoire de contrôle de qualité des minerais phosphaté à l'Office Chérifien des Phosphates : Société Phosboucraâ.

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 par des outils statistiques basés sur des tests d'hypothèse qui permettent de prendre des décisions à partir des résultats expérimentaux.

L'objectif de ce travail est la validation de la méthode de dosage de cadmium dans le minerai de phosphate par spectromètre d'absorption atomique en utilisant les deux approches : classique et l'utilisation du profil d'exactitude basé sur l'erreur totale.

Mots clés: Validation, absorption atomique, phosboucraâ, profil d'exactitude.