



SOMMAIRE :

INTRODUCTION	1
CHAPITRE 1 : PRESENTATION DE L'ENTREPRISE ET DU LABORATOIRE CONTROLE QUALITE	2
1.1 <i>PRESENTATION DE L'ENTREPRISE</i>	2
1.1.1 <i>Historique</i>	2
1.1.2 <i>Généralités sur les phosphates</i>	4
1.1.2.1 <i>Phosphate pur</i>	4
1.1.2.2 <i>Stérile</i>	4
1.1.3 <i>Présentation de Phosboucraâ</i>	5
1.1.3.1 <i>Aspect économique</i>	5
1.1.3.2 <i>Fiche technique (2015)</i>	6
1.1.4 <i>Activités du site industriel de Phosboucraâ</i>	6
1.1.4.1 <i>Extraction</i>	7
1.1.4.2 <i>Transport</i>	7
1.1.4.3 <i>Traitement</i>	8
1.1.4.4 <i>Expédition</i>	8
1.2 <i>PRESENTATION DU LABORATOIRE CONTROLE QUALITE</i>	9
1.2.1 <i>Mission</i>	9
1.2.2 <i>Organisation du laboratoire chimique</i>	9
1.2.2.1 <i>Section contrôle qualité</i>	9
1.2.2.2 <i>Section assurance Qualité</i>	10
1.2.2.3 <i>Section gestion des stocks</i>	10
1.2.2.4 <i>Section environnement-qualité</i>	10
1.2.2.5 <i>Gestion personnel et préparation technique</i>	11
CHAPITRE 2 : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE	12
2.1 <i>GENERALITE SUR LE CADMIUM</i>	12
2.1.1 <i>Définition et origine</i>	12
2.1.2 <i>Propriétés chimiques</i>	12
2.1.3 <i>Effets du Cadmium sur la santé</i>	13
2.1.4 <i>Effets du cadmium sur l'environnement</i>	13
2.2 <i>SPECTROMETRIE D'ABSORPTION ATOMIQUE</i>	14
2.2.1 <i>Définition</i>	14
2.2.2 <i>PRINCIPE</i>	14
2.2.3 <i>Appareillage</i>	15
2.2.3.1 <i>Lampe à cathode creuse</i>	16
2.2.3.2 <i>Nébuliseur</i>	16
2.2.3.3 <i>Flamme – atomisation</i>	17
2.2.3.4 <i>Détecteur</i>	17
2.3 <i>VALIDATION D'UNE METHODE D'ANALYSE</i>	18
2.3.1 <i>Définition de la validation</i>	18
2.3.2 <i>Objectif de la validation</i>	18
2.3.3 <i>Critères de validation</i>	19
2.3.3.1 <i>Linéarité</i>	19



2.3.3.2	Justesse	19
2.3.3.3	Fidélité	19
2.3.3.4	Limite de détection	19
2.3.3.5	Limite de quantification	20
2.3.4	<i>Etude Statistique de la Validation</i>	20
2.3.4.1	Etude de la linéarité	20
2.3.4.2	Justesse	25
2.3.4.3	Fidélité :	26

**CHAPITRE 3 : ETUDE DE LA VALIDATION DE LA METHODE DE DOSAGE DE CADMIUM DANS LE MINERAL
PHOSPHATE PAR SPECTROMETRIE D'ABSORPTION ATOMIQUE A FLAMME** ----- 28

3.1	METHODE DE DOSAGE DE CADMIUM PAR SPECTROPHOTOMETRIE D'ABSORPTION ATOMIQUE :	28
3.1.1	<i>Principe :</i>	28
3.1.2	<i>Domaines d'application-Types d'échantillons :</i>	28
3.1.3	<i>Appareillage et réactifs :</i>	28
3.1.3.1	Appareillage :	28
3.1.3.2	Réactifs :	28
3.1.3.3	Préparation des échantillons :	28
3.1.4	<i>Gamme d'étalonnage (sans matrice)</i>	29
3.1.5	<i>Gamme d'ajout dosée (avec matrice) :</i>	31
3.2	VALIDATION PAR LA METHODE CLASSIQUE	33
3.2.1	<i>Etude de la linéarité</i>	33
3.2.2	<i>Justesse</i>	42
3.2.3	<i>Fidélité :</i>	45

CONCLUSION ----- 48



Liste des tableaux :

TABEAU 2.1 : PROPRIETES CHIMIQUES DE L'ÉLÉMENT CHIMIQUE CADMIUM	12
TABEAU 3.1 : LA GAMME D'ÉTALONNAGE (SANS MATRICE)	29
TABEAU 3.2 : LES DONNEES BRUTES (SANS MATRICE)	30
TABEAU 3.4: LES DONNEES BRUTES (AVEC MATRICE).....	31
TABEAU 3.5 : CALCULE DES VARIANCES (SANS MATRICE)	33
TABEAU 3.6 : TABLEAU DU TEST DE COCHRAN.	34
TABEAU 3.7 : CALCULE DES VARIANCES (AVEC MATRICE).....	34
TABEAU 3.8 : TABLEAU DU TEST DE COCHRAN	34
TABEAU 3.9 : DETERMINATION DE LA SCER ET LA SCEL (SANS MATRICE)	35
TABEAU 3.10 : DETERMINATION DE LA SCER ET LA SCEL (AVEC MATRICE)	36
TABEAU 3.11 : VERIFICATION DE L'EXISTENCE D'UNE PENTE SIGNIFICATIVE PAR TEST DE FISHER.	36
TABEAU 3.12 : DETERMINATION DE LA SCER ET LA SCEE (SANS MATRICE)	37
TABEAU 3.13 : DETERMINATION DE LA SCER ET LA SCEE (AVEC MATRICE).....	38
TABEAU 3.14 : VERIFICATION DE LA VALIDITE DE LA DROITE DE REGRESSION PAR LE TEST DE FISHER.	38
TABEAU 3.15 : DETERMINATION DE LA SCEX, SCEY ET LA SPEXY (SANS MATRICE)	39
TABEAU 3.16 : DETERMINATION DE LA SCEX, SCEY ET LA SPEXY (AVEC MATRICE)	40
TABEAU 3.17 : PARAMETRES DES DEUX DROITES D1 ET D2.....	40
TABEAU 3.18 : COMPARAISON DES PENTES DE PAR TEST DE STUDENT.....	41
TABEAU 3.19: COMPARAISON DES ORDONNEES A L'ORIGINE PAR TEST DE STUDENT.	41
TABEAU 3.20 : COMPARAISON DES ORDONNEES A L'ORIGINE AVEC ZERO	42
TABEAU 3.21 : CALCUL DU TAUX DE RECOUVREMENT DE LA JUSTESSE.....	43
TABEAU 3.22 : VERIFICATION DE L'HOMOGENEITE DES VARIANCES DE RECOUVREMENT.....	43
TABEAU 3.23 : VERIFICATION DE L'HOMOGENEITE DES VARIANCES DE RECOUVREMENT.....	44
TABEAU 3.24: ÉTUDE DE VALIDITE DES MOYENNES DE RECOUVREMENT PAR TEST DE FISHER	44
TABEAU 3.25 : ESTIMATION DU RECOUVREMENT MOYEN ET DE SON INTERVALLE DE CONFIANCE.....	45
TABEAU 3.26 : DONNEES UTILISES POUR EVALUER LA FIDELITE	45
TABEAU 3.27 : HOMOGENEITE DES VARIANCES DE FIDELITE PAR LE TEST DE COCHRAN.	46
TABEAU 3.28 : MOYENS ABERRANTS DES DONNEES DE FIDELITE PAR TEST DE GRUBBS	46
TABEAU 3.29 : CALCUL DU COEFFICIENT DE REPETABILITE.....	47
TABEAU 3.30 : CALCUL DE COEFFICIENT DE FIDELITE INTERMEDIAIRE.	47



Liste des figures :

FIGURE 1.1 : QUELQUES DONNEES QUI CONCERNANT LE GROUPE OCP	3
FIGURE 1.2 : CARTE GEOGRAPHIQUE PRESENTANT LES GISEMENTS DES PHOSPHATES AU MAROC.....	3
FIGURE 1.3 : MANIFESTATION DES IMPURETES AVEC LES GRAINS PHOSPHATES	5
FIGURE 1.4: FICHE TECHNIQUE DE PHOSBOUCRAA.	6
FIGURE 1.5: CHAINE DE PRODUCTION DE PHOSBOUCRAA	6
FIGURE 1.6 : EXTRACTION DU MINERAL DE PHOSPHATE.	7
FIGURE 1.7 : TRANSPORT DU MINERAL EXTRAIT.....	7
FIGURE 1.8 : TRAITEMENT DU MINERAL.....	8
FIGURE 1.9 : EXPEDITION DU PRODUIT FINAL.	8
FIGURE 1.10 : ORGANISATION DU LABORATOIRE.	9
FIGURE 2.1 : SPECTROMETRE D'ABSORPTION ATOMIQUE A FLAMME AA-7000.....	14
FIGURE 2.2 : SCHEMA D'UN SPECTROMETRE D'ABSORPTION ATOMIQUE A FLAMME	15
FIGURE 2.3 : LAMPE A CATHODE CREUSE.....	16
FIGURE 2.4 : UNE FLAMME D'ABSORPTION ATOMIQUE.....	17
FIGURE 2.5 : VERIFICATION DE LA LINEARITE.	20
FIGURE 3.1 : (D1) LA DROITE DE REGRESSION (SANS MATRICE).....	30
FIGURE 3.2 : (D2) LA DROITE DE REGRESSION (AVEC MATRICE)	32
FIGURE 3.3 : SUPERPOSITION DES DEUX DROITES DE REGRESSION D1 ET D2.....	32



Liste des Abréviations

- AAS : Spectrométrie d'absorption atomique.
ANOVA : Analyse de la Variance.
BPF : Bonnes Pratiques de Fabrication.
BPL: Bone Phosphate of Lime Phosphate tricalcique: $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$.
Cd : Cadmium.
 $\text{CV}_{\text{rép}}$: Coefficient de Variation de répétabilité.
 CV_{FI} : Coefficient de Variation de fidélité intermédiaire.
ddl : Degré De Liberté .
FDA : Foods and Drugs Administration.
IR : Intervalle de Recouvrement
ISO : Organisation Internationale de Normalisation.
LD : Limite de Détection.
LQ : Limite de Quantification.
OCP : Groupe Office Chérifien des Phosphates.
R% : Recouvrement.
SEPSI : Société Espagnole d'Industrie.
 $\text{S}^2_{\text{rép}}$: Variance de répétabilité.
 S^2_{FI} : Variance de fidélité intermédiaire.

INTRODUCTION

Le contexte industriel actuel impose à de nombreuses entreprises de démontrer que l'ensemble des procédés et des méthodes utilisées dans l'évaluation d'un produit manufacturé conduisent effectivement au résultat recherché, l'OCP n'échappe pas à cette règle et les laboratoires sont tenus de prouver que les méthodes d'analyse employées sont parfaitement valides.

Mon travail se repose sur la validation méthode de dosage de cadmium dans le minerai phosphate par spectromètre absorption atomique.

Le rapport présent sera scindé en trois chapitres :

- ✚ ***Le premier chapitre*** : sera consacré à la présentation de l'entreprise et du laboratoire contrôle qualité.
- ✚ ***Le deuxième chapitre*** : C'est une étude bibliographique.
- ✚ ***Le troisième chapitre*** : Etude de la validation de la méthode de dosage de cadmium dans le minerai phosphate par spectrométrie d'absorption atomique à flamme.

Chapitre 1 : Présentation de l'entreprise et du laboratoire contrôle qualité

1.1 *Présentation de l'entreprise*

1.1.1 Historique

Le Groupe Office Chérifien des Phosphates (OCP), est un établissement semi-public marocain, spécialisé dans l'extraction, la valorisation et la commercialisation de minerai des phosphates et de produits dérivés. Chaque année, plus des millions de tonnes de minerai sont extraites du sous-sol marocain qui recèle les trois-quarts des réserves mondiales.

Principalement utilisé dans la fabrication des engrais, le phosphate provient des sites de Khouribga, Ben guérir, Youssoufia et Boucraâ-Laâyoune. Selon les cas, le minerai subit une ou plusieurs opérations de traitement (criblage, lavage, calcination, flottation, enrichissement à sec...) qui dépendent de la nature des impuretés à éliminer. Une fois traité, il est exporté tel quel ou bien livré aux industries chimiques du Groupe, à Jorf Lasfar ou à Safi pour être transformé en produits dérivés commercialisables (acide phosphorique de base, acide phosphorique purifié, engrais solides).

Premier exportateur mondial de phosphate sous toutes ses formes, le Groupe OCP écoule 95% de sa production en dehors des frontières nationales. Opérateur international, il rayonne sur les cinq continents de la planète. [1]

La figure 1.1 présente quelques données qui concernant le groupe OCP (datant de l'année 2011).

❖ **Missions :**

- ✓ Extraire les phosphates bruts, les traiter pour les rendre marchands et les commercialiser.
- ✓ Valoriser une partie de la production de phosphate dans les usines chimiques soit sous forme d'acide phosphorique ou sous forme d'engrais.

❖ **Sites de production :**

- ✓ Sites miniers : Khouribga, Benguerir, Youssoufia et Boucraâ-Laâyoune.
- ✓ Dérivés : Safi et Jorf Lasfar (El-Jadida).

❖ **Ports d'embarquement :** Casablanca, Safi et Laâyoune.

❖ **Effectifs :** 19874 dont 856 ingénieurs et équivalents.

❖ **Production marchande de phosphate :** actuellement environ 23 millions de tonnes.

❖ **Réserve des phosphates :** 3/4 des réserves mondiales.

❖ **Taux de valorisation en produits dérivés:** 51,6%

Figure 1.1 : Quelques données qui concernent le groupe OCP

La figure 1.2 est une carte qui présente les gisements des phosphates au Maroc

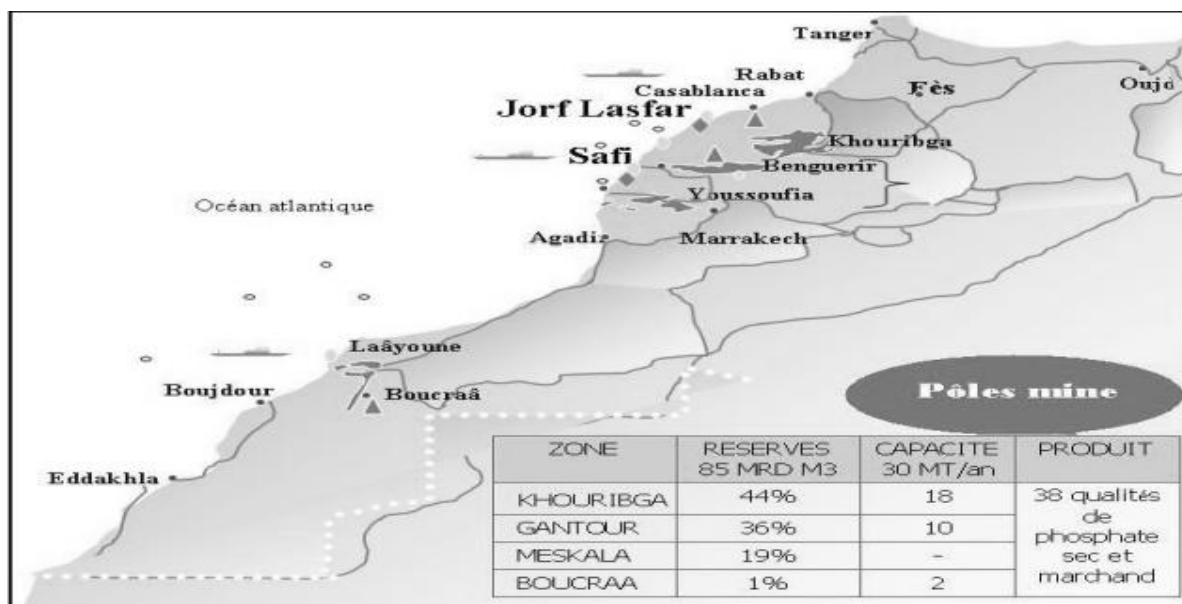


Figure 1.2 : Carte géographique présentant les gisements des phosphates au Maroc.

1.1.2 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, appelés oolithes entourés par la gangue argilo-calcaire.

Il est constitué principalement par l'apatite, qui contient un certain nombre d'atome 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 :

1.1.2.1 Phosphate pur

C'est la partie noble qui représente la fraction lourde du minerai (% le plus élevé en phosphate tricalcique).

Il est caractérisé par sa teneur en BPL : Bone Phosphate of Lime qui veut dire : phosphate de chaux des os. La fluoro-apatite dite " l'apatite de phosphate " est un complexe stable formé de deux molécules de fluorure de calcium et cinq molécules de phosphate tricalcique : $[2 \text{CaF}_2, 5 \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2]$. 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.

1.1.2.2 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.).

Parmi les stériles les plus embêtants on distingue : La gangue argilo-calcaire qui est sous forme d'agglomérats externes ou internes aux grains phosphatés. L'externe s'appelle l'Exogangue, l'interne s'appelle l'Endogangue. Elle comprend des silicates (argile), des sulfates (gypse), de la silice (silex, quartz) et des carbonates (calcite, et matières organiques). [1]

La figure 1.3 présente les formes d'agglomérats d'un grain phosphaté.

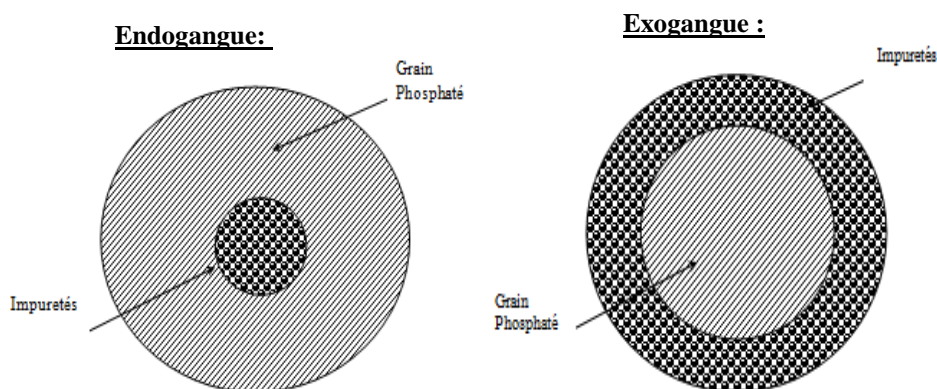


Figure 1.3 : Manifestation des impuretés avec les grains phosphatés

1.1.3 Présentation de Phosboucraâ

La mine Phosboucraâ a été découverte par l'organisme espagnol SEPSI (Société espagnole d'Industrie) en 1962 et la connaissance géologique a été terminée en 1965.

L'exploitation du phosphate à la zone de Boucraâ débuté 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 30ans à partir de 1975, Actuellement Phosboucraâ est purement OCP et ce à partir de 2005.

1.1.3.1 Aspect économique

Phosboucraâ est une société anonyme à caractère minier et commercial, son objectif principal se résume dans l'extraction, le transport, le traitement et l'exportation des phosphates.

Le gisement de Boucraâ est situé à 100Km au sud-est de la ville de Laâyoune et à 110Km de l'entité Traitement se trouvant à la plage de la ville à environ 35km au sud sur la route de Boujdour.

La puissance de la couche exploitable varie entre 2,5 et 4m d'une teneur entre 66 à 70% en BPL (Phosphate tricalcique : $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$). Ce produit subi un traitement par lavage pour l'enrichir à une teneur entre 78 à 80% en BPL par élimination des tranches pauvres en phosphore. [1]

1.1.3.2 Fiche technique (2015)

La figure 1.4 est une fiche technique de Phosboucraâ :

Société Anonyme	Filiale de l'O C P
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

Figure 1.4: Fiche technique de Phosboucraâ.

1.1.4 Activités du site industriel de Phosboucraâ

La figure 1.5 résume les différentes activités au sein de cette direction. [2]

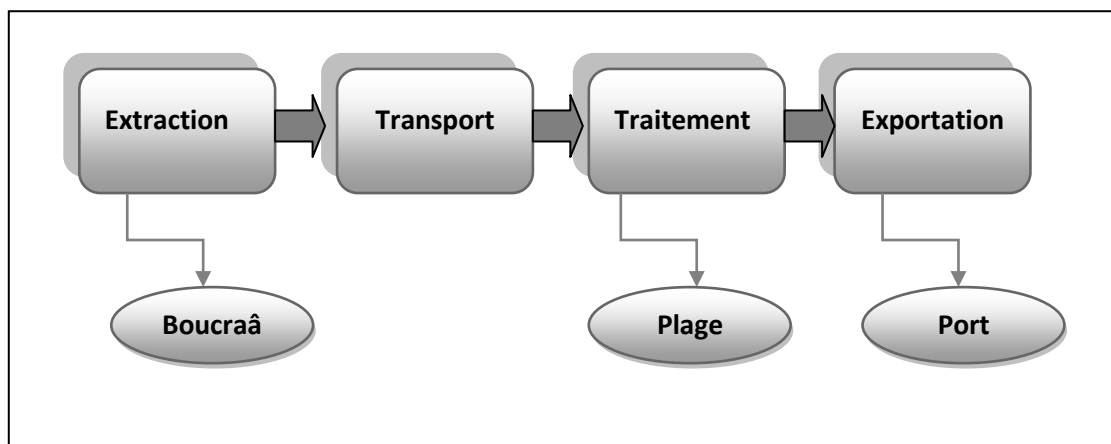


Figure 1.5: Chaîne de production de Phosboucraâ

1.1.4.1 Extraction

L'exploitation du minerai de phosphate (extraction) est faite à ciel ouvert à Boucraâ. La figure 1.6 présente une photo du gisement de Boucraâ



Figure 1.6 : Extraction du minerai de phosphate.

1.1.4.2 Transport

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

La figure 1.7 présente une photo d'un convoyeur relie Boucraâ à Laâyoune-Plage.



Figure 1.7 : Transport du minerai extrait.

1.1.4.3 Traitement

L'usine d'enrichissement de Laâyoune dispose de six lignes de traitement qui ont une capacité théorique de 115tonnes/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.

La figure 1.8 présente une usine de traitement à Laâyoune-Plage.



Figure 1.8 : Traitement du minerai.

1.1.4.4 Expédition

Le produit séché est entièrement destiné à l'exportation. La figure suivante est une photo du port Phosboucraâ. [2]



Figure 1.9 : Expédition du produit final.

1.2 Présentation du laboratoire contrôle qualité

1.2.1 Mission

Le laboratoire chimique de Phosboucraâ a pour mission principale le contrôle de 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.

Ces 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 différentes 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, ...etc.).

1.2.2 Organisation du laboratoire chimique

Le laboratoire de Phosboucraâ est organisé actuellement comme suit :

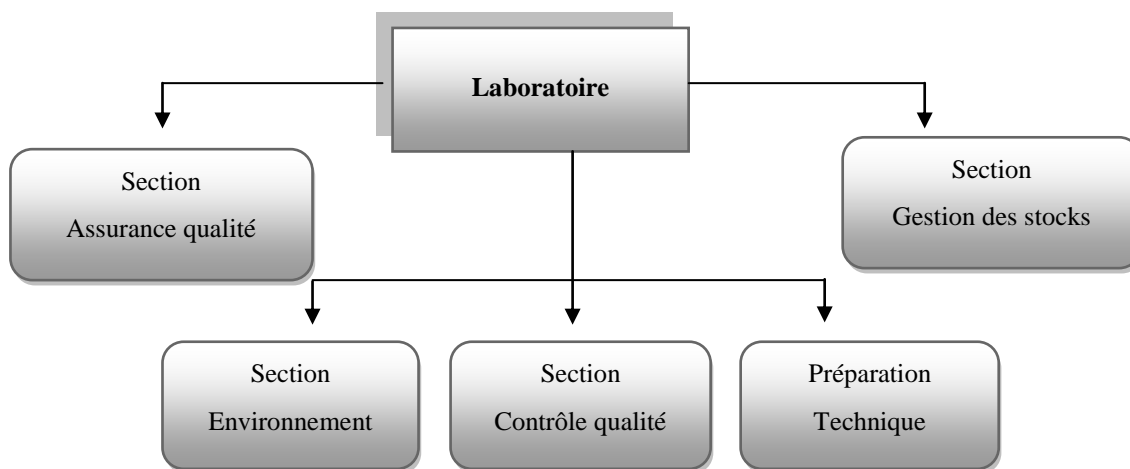


Figure 1.10 : Organisation du laboratoire.

1.2.2.1 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, ...etc.

- Le suivi de la qualité du produit expédié : échantillonnage, analyses de contrôle instantané, préparation, ...etc.
- Les analyses physico-chimiques des eaux de la station de dessalement de l'eau de mer.

1.2.2.2 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.
- De la vérification, le suivi des fiches de vies et entretien des appareils de mesure et d'analyse.
- Du suivi des différentes actions de Métrologie.

1.2.2.3 Section gestion des stocks

Cette section a 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.

1.2.2.4 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, ... etc.).
- Le suivi des outils de la qualité, des plans d'actions, et ses indicateurs.
- L'élaboration de rapports systématiques de contrôle et d'assurance qualité par la collection et le commentaire des différents résultats d'analyses.

- Elaboration du rapport mensuel de suivi des indicateurs d'environnement ;

1.2.2.5 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 2 : Etude bibliographique

2.1 Généralité sur le Cadmium

2.1.1 Définition et origine

Le cadmium est un métal blanc argent, légèrement bleuté. Cet élément, appartenant à la famille des métaux de transition, Ses propriétés chimiques présentent beaucoup de similitudes avec celles du zinc. Il possède une résistance à la corrosion dans diverses atmosphères et plus particulièrement en milieu marin. En solution, il se trouve principalement sous la forme de cation, à l'état d'oxydation +II.

On retrouve du cadmium dans les cigarettes, les engrais, les poussières métallurgiques, les piles, les batteries et certaines peintures. La mesure du cadmium dans les matrices simples (eau) ou complexes (solutions de sol chargées, organismes) peut s'effectuer par spectrophotométrie d'absorption atomique. [3]

2.1.2 Propriétés chimiques

Le tableau 2.1 présente quelques propriétés de ce métal.

<i>Numéro atomique</i>	48
<i>Masse atomique</i>	112,4 g.mol ⁻¹
<i>Masse volumique</i>	8,7 g.cm ⁻³ à 20°C
<i>Température de Fusion</i>	321 °C
<i>Température d'ébullition</i>	767 °C
<i>Rayon atomique</i>	0,154 nm
<i>Configuration électronique</i>	[Kr] 4d ¹⁰ 5s ²
<i>Energie de première ionisation</i>	866 kJ.mol ⁻¹
<i>Energie de deuxième ionisation</i>	1622 kJ.mol ⁻¹
<i>Potentiel standard</i>	-0,402 V

Tableau 2.1 : Propriétés chimiques de l'élément chimique cadmium

2.1.3 Effets du Cadmium sur la santé

On peut trouver principalement le cadmium dans la croûte terrestre. Il est toujours présent en combinaison avec du zinc. Il est présent aussi dans l'industrie comme sous-produit inévitable de l'extraction du zinc, du plomb et du cuivre. On le trouve dans les pesticides et les engrais.

L'absorption de cadmium se fait essentiellement par la nourriture. Les aliments qui sont riches en cadmium peuvent augmenter de façon importante les concentrations en cadmium du corps humains. On peut citer quelques exemples d'aliments riches en cadmium : le foie, les champignons, Les moules, les mollusques, la poudre de cacao et les algues séchées.

Les problèmes que le cadmium peut provoquer sont :

- Diarrhée, douleurs d'estomac et vomissements importants,
- Fracture des os,
- Problèmes au système nerveux central,
- Désordre psychologique,
- Probablement altération de l'ADN ou développement de cancer. [4]

2.1.4 Effets du cadmium sur l'environnement

Une grande quantité de cadmium est libérée dans l'environnement de façon naturelle. Environ 25000 tonnes de cadmium sont libérées par an. Environ la moitié de ce cadmium est libéré dans les rivières lors de l'usure de la roche et, du cadmium est libéré dans l'air lors des feux de forêts et par les volcans. Le reste du cadmium relâché provient des activités humaines.

Les flux de déchets de cadmium provenant des industries finissent principalement dans les sols. Ces flux proviennent par exemple de la production de zinc, des engrais bio-industries.

Une autre source importante d'émission de cadmium est la production de fertilisants non naturels à base de phosphate.

Le cadmium peut être transporté sur de longues distances lorsqu'il est absorbé par les boues. Ces boues riches en cadmium peuvent polluer aussi les eaux de surface que les sols.

Le cadmium est fortement absorbé par les matières organiques dans les sols. Quand le cadmium est présent dans les sols cela peut être extrêmement dangereux, car la consommation par l'intermédiaire de la nourriture va augmenter. Les sols acidifiés amplifient la consommation de cadmium par les plantes. C'est un danger potentiel pour les animaux qui dépendent des plantes pour survivre.

Les vers de terre et autres organismes essentiels du sol sont extrêmement sensibles à l'empoisonnement au cadmium. Ils peuvent mourir avec de très faibles concentrations et ceci a des conséquences pour la structure du sol.

Dans les écosystèmes aquatiques le cadmium peut être accumulé dans les moules, les crevettes, les langoustines et les poissons. La sensibilité au cadmium peut varier entre les organismes aquatiques. Les organismes des eaux salées sont connus pour être résistants à l'empoisonnement au cadmium que les organismes d'eau douce. [4]

2.2 Spectrométrie d'absorption atomique

2.2.1 Définition

La spectrométrie d'absorption atomique (AAS) est une technique décrite pour la 1ère fois par Walsh (1955). AAS étudie les absorptions de lumière par l'atome libre. Elle permet de doser une soixantaine d'éléments chimiques (métaux et non-métaux). Les applications sont nombreuses étant donné qu'on atteint couramment des concentrations inférieures au mg/L (ppm).

La figure 2.1 présente une spectrométrie d'absorption atomique à flamme.

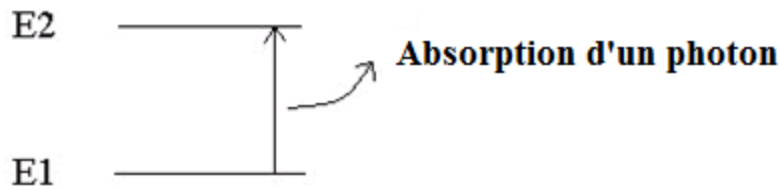


Figure 2.1 : Spectromètre d'absorption Atomique à flamme AA-7000

2.2.2 PRINCIPE

L'absorption atomique de flamme est une méthode qui permet de doser essentiellement les métaux en solution. Cette méthode d'analyse élémentaire impose que la mesure soit faite à partir d'un analyte (élément à doser) transformé à l'état d'atomes libres. L'échantillon est porté à une température de 2000 à 3000 degrés pour que les combinaisons chimiques dans lesquelles les éléments sont engagés soient détruites. La spectrométrie d'absorption atomique est basée sur la théorie de la quantification de l'énergie de l'atome. Celui-ci voit son énergie varier au cours d'un

passage d'un de ses électrons d'une orbite électronique à une autre : $\Delta E = h\nu$ où h est la constante de Planck et ν est la fréquence du photon absorbé. Généralement seuls les électrons externes de l'atome sont concernés.



Les photons absorbés étant caractéristiques des éléments absorbants, et leur quantité étant proportionnelle au nombre d'atomes d'élément absorbant selon la loi de distribution de Boltzmann, l'absorption permet de mesurer les concentrations des éléments à doser. L'analyse par absorption atomique utilise la loi de Beer- Lambert. S'il y a plusieurs éléments à doser, on réalise cette manipulation pour chaque élément de l'échantillon en se plaçant à une longueur d'onde fixée. Il faut donc à chaque manipulation choisir une source adaptée pour éclairer l'élément que l'on cherche à exciter. [5]

2.2.3 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. La figure suivante est un schéma d'un spectromètre d'absorption atomique à flamme.

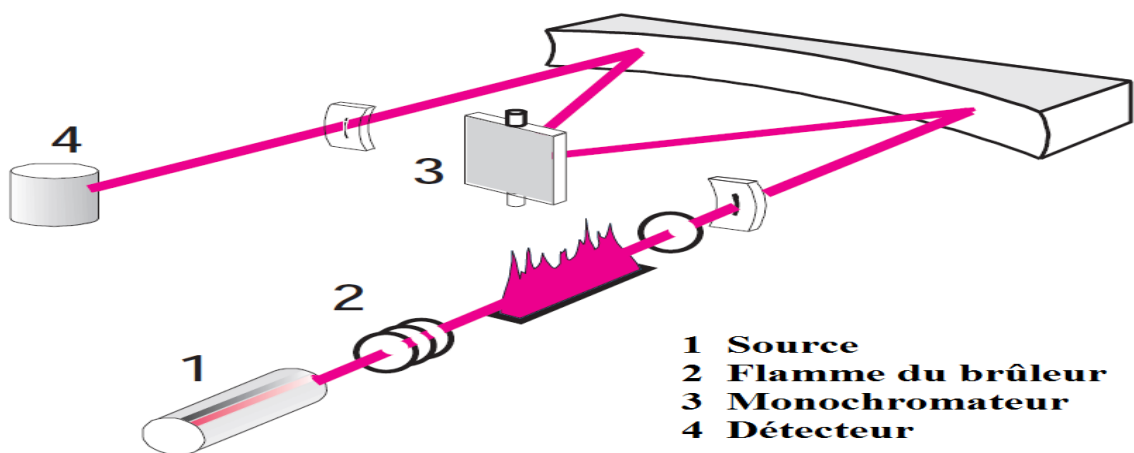


Figure 2.2 : schéma d'un spectromètre d'absorption atomique à flamme

2.2.3.1 Lampe à cathode creuse

La figure 2.3 est une photo d'une lampe à cathode creuse.

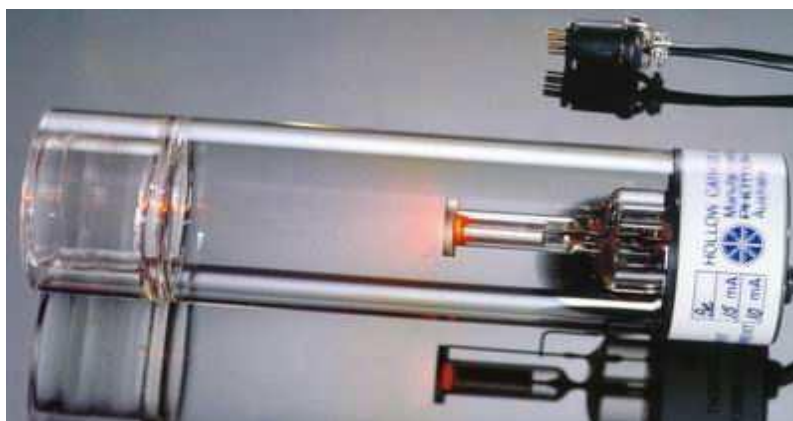


Figure 2.3 : Lampe à cathode creuse

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. La lumière qui quitte la source n'est pas monochromatique, elle est constituée d'un spectre 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).

Mais, le monochromateur élimine toute la lumière indésirable il ne laisse passer que la longueur d'onde correspond au métal analysé.

2.2.3.2 Nébuliseur

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

nébulisation dont le rôle est de faire éclater les gouttelettes et d'éliminer les plus grosses. Ce brouillard homogène pénètre alors dans le brûleur.

2.2.3.3 *Flamme – atomisation*

La figure 2.4 présente une flamme d'absorption atomique



Figure 2.4 : une flamme d'absorption atomique

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.

2.2.3.4 *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.

2.3 Validation d'une méthode d'analyse

2.3.1 Définition de la validation

Selon la FDA : (Foods and Drugs 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 : (Les bonnes pratiques de fabrication) : 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.

2.3.2 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.

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 autorités 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 au moins comprise dans une limite acceptable, en fonction de la finalité de la méthode analytique.

La validation consiste à recueillir toute les informations permettant de juger ça performance (linéarité, justesse, fidélité, limite de détection, limite de quantification). Ces paramètres sont nommés les critères de validation. [6]

2.3.3 Critères de validation

2.3.3.1 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. [7]

2.3.3.2 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'existence ou non de l'erreur systématique. [7]

2.3.3.3 Fidélité

Étroitesse 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. [7]

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.

2.3.3.4 Limite de détection

La limite de détection est la plus petite quantité d'une substance à examiner dans un échantillon pouvant être détectée, mais non quantifiée comme une valeur exacte. [7]

2.3.3.5 Limite de quantification

La limite de quantification d'une procédure analytique donnée est la plus petite quantité d'une substance à examiner dans un échantillon pouvant être dosée dans les conditions expérimentales décrites avec une fiabilité et une exactitude définies.[7]

2.3.4 Etude Statistique de la Validation

2.3.4.1 Etude de la linéarité

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

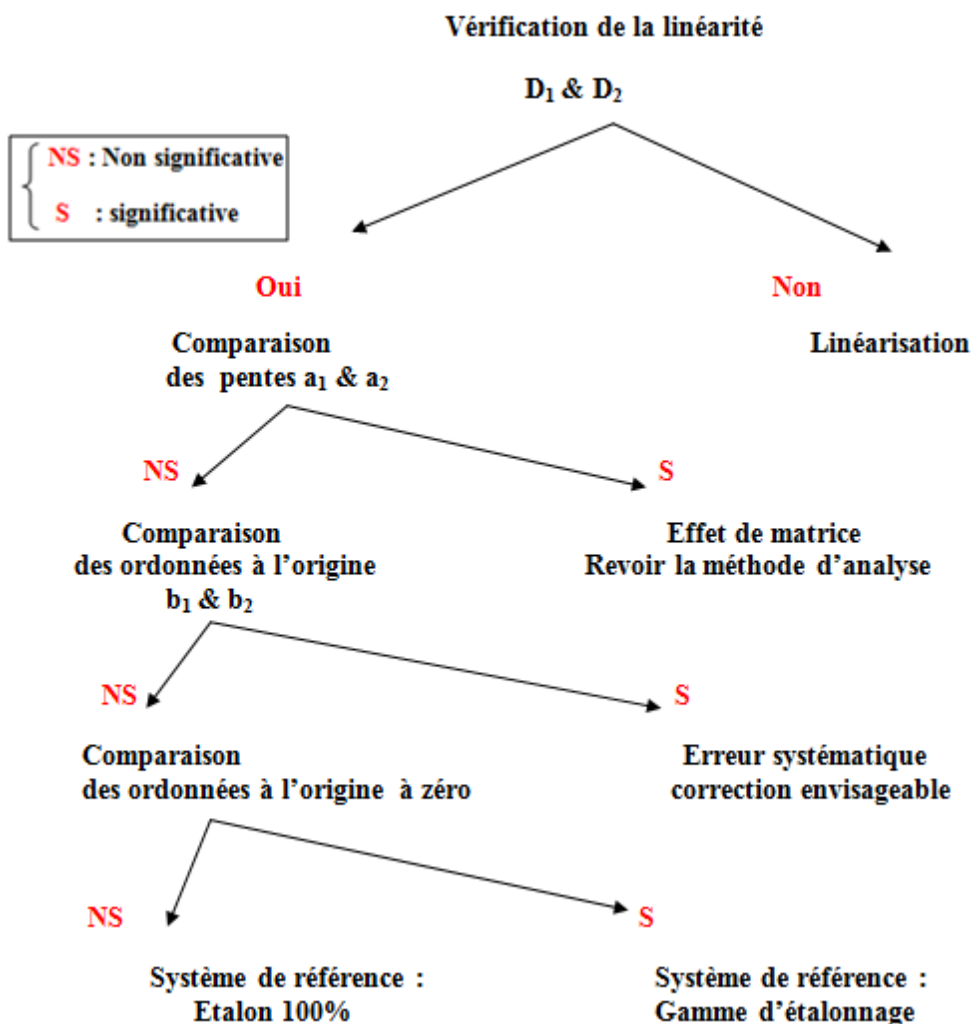


Figure 2.5 : Vérification de la linéarité.

Les différents tests statistiques permettant 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.

$$C_{\text{cal}} = \frac{S_{\text{max}}^2}{\sum S_i^2}$$

Avec :

S_{max}^2 : est la plus grande des variances.

$\sum S_i^2$: est la somme des variances.

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

$C_{\text{tab}}(\alpha ; n ; p)$ 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 (régression acceptable) c'est-à-dire de s'assurer que la pente provient bien de la régression et non des erreurs résiduelles.

$$F_1 = \frac{S_l^2}{S_r^2} > F(\alpha, 1, N - 2)$$

Avec :

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

S_r^2 = variation résiduelle.

F (α , 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 à l'existence d'une pente, donc à 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_{nl}^2) est bien inférieure à l'erreur expérimentale (S_e^2).

$$F_1 = \frac{S_{nl}^2}{S_e^2} > F(\alpha, p - 2, N - p)$$

Avec :

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

S_e^2 : Variance expérimentale.

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

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

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

$$a = \frac{SPE_{xy}}{SCE_x}$$

$$S_a = \sqrt{\frac{S_r^2}{SCE_x}}$$

Avec S_r^2 étant l'écart-type des résidus.

SCE_x : la somme des carrés des écarts à la moyenne des concentrations.

SPE_{xy} : la somme des produits des écarts de la concentration et de l'absorbance.

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

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

$$b = \bar{y} - a\bar{x}$$

$$S_b = \sqrt{S_r^2 \left(\frac{1}{N} + \frac{\bar{x}^2}{SCE_x} \right)}$$

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

La formule du coefficient de corrélation est :

$$r = \frac{SPE_{xy}}{\sqrt{SCE_x SCE_y}}$$

Avec :

SCE_x : la somme des carrés des écarts à la moyenne des concentrations,

SCE_y : la somme des carrés des écarts à la moyenne des absorbances.

SPE_{xy} : la somme des produits des écarts de la concentration et de l'absorbance.

L'écart type des résidus :

$$S_r = \sqrt{\frac{SCE_y - aSPE_{xy}}{N-2}}$$

✚ Calcul de la limite de détection(LD) et la limite de quantification(LQ)

$$LD = \frac{3 \times S_b}{b}$$

$$LQ = \frac{10 \times S_b}{b}$$

✚ 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 ou non.

$$t = \frac{|a_1 - a_2|}{\sqrt{(S_{a_1}^2 + S_{a_2}^2)}}$$

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.

$$t = \frac{|b_1 - b_2|}{\sqrt{(S_{b_1}^2 + S_{b_2}^2)}}$$

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 les relations suivantes :

$$t_1 = \frac{|b_1|}{\sqrt{S_{b_1}^2}} \quad \text{et} \quad t_2 = \frac{|b_2|}{\sqrt{S_{b_2}^2}}$$

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

2.3.4.2 Justesse

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

$$R\% = \frac{\text{Quantité trouvée}}{\text{Quantité introduite}} \times 100$$

✚ Test d'homogénéité des variances

Le test de COCHRAN est appliqué pour vérifier l'homogénéité des variances. 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 moyennes 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 Y_{moy} et son intervalle de confiance (IR) d'après les formules suivantes :

$$IR_{\text{moy}} = Y_{\text{moy}} \pm \frac{t(\alpha, N-1)}{\sqrt{N}} ST$$

$$ST = \sqrt{\frac{\sum \sum (Y_{ij} - Y_{\text{moy}})^2}{N-1}}$$

Avec $Y = R\%$;

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.

2.3.4.3 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.

$$\frac{|\bar{y}_i - \bar{y}|}{S_{\bar{y}_i}} < G(\alpha; p)$$

Avec :

\bar{y}_i : Moyenne de la série suspectée (moyenne max et /ou min).

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

$S_{\bar{y}_i}$: 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 correcte 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 :

$$S_r = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n S_i^2}{p}}$$

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

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

$$S_L^2 = \frac{S_d^2 - S_r^2}{\bar{n}} \quad , \quad S_d^2 = \left(\frac{1}{P-1} \right) \times \left[\sum_{i=1}^P ni (\bar{Y}_i - \bar{Y})^2 \right] \quad , \quad \text{Si } S_L^2 < 0, S_{FI} = S_r$$

✚ 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:

$$r = t(95, N-P) * \sqrt{2} * S_r = 2.83. S_r$$

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

$$FI = t(95, N-P) * \sqrt{2} * SFI = 2.83. SFI$$

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

$$\begin{aligned} \text{Répétabilité :} & \quad CV_r = 100 * \frac{S_r}{m} \\ \text{Fidélité intermédiaire :} & \quad CV_{FI} = 100 * \frac{S_{FI}}{m} \end{aligned}$$

Chapitre 3 : Etude de la validation de la méthode de dosage de cadmium dans le minerai phosphate par spectrométrie d'absorption atomique à flamme

3.1 Méthode de dosage de Cadmium par Spectrophotométrie d'Absorption Atomique :

3.1.1 Principe :

Mesure de la teneur en cadmium par spectrophotométrie d'absorption atomique dans une flamme Air-Acétylène .Longueur d'onde 228,8 nm. [1]

3.1.2 Domaines d'application-Types d'échantillons :

Phosphates minéraux naturels, acides phosphoriques, engrais et gypses dont les teneurs ne dépassent pas 0,2 % de Cd.[1]

3.1.3 Appareillage et réactifs :

3.1.3.1 Appareillage :

- ◆ Matériel courant de laboratoire
- ◆ Spectrophotométrie d'absorption atomique
- ◆ Balance de précision au 1/10 de mg
- ◆ Plaque chauffante

3.1.3.2 Réactifs :

(1) Acide perchlorique

(2) Solution de cadmium (1 g /L) préparée à partir d'un sel soluble de cadmium (3 CdSO₄ ·8H₂O) pour analyse

(3) Solution de CaO à 50g/L. [1]

3.1.3.3 Préparation des échantillons :

Peser 2g de phosphate finement broyé.

Mettre la prise d'essai dans un b cher de 250 ml, puis verser 25 ml HClO₄ (1). 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.

Ajuster au trait de jauge, homogénéiser, filtrer sur papier filtre plissé. Rejeter les premiers millilitres et recueillir le filtrat pour analyser. [1]

3.1.4 Gamme d'étalonnage (sans matrice)

Après la préparation d'une solution mère 1g/l (SM₀)   partir d'un sel du cadmium (3CdSO₄,8H₂O). On prépare une solution fille (SM₁) 10 g/ml. [1]

Pour préparer les étalons T₁, T₂, T₃, T₄, T₅, ayant des concentrations respectives de 0,5 ; 0,75 ; 1 ; 1,25 ; 1,5 on introduit dans des fioles de 250 ml les volumes des réactifs présentés dans le tableau suivant :

Témoins	T ₁	T ₂	T ₃	T ₄	T ₅
Volume de SM ₁ (ml)	12,5	18,75	25	31,25	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 (�g/ml)	0,5	0,75	1	1,25	1,5

Tableau 3.1 : La gamme d'étalonnage (sans matrice)

Le tableau 3.2 regroupe les concentrations et les absorbances lues par le spectromètre .Pour chaque concentration (niveau). Chaque mesure est répétée 3 fois.

Les moyennes des concentrations et des absorbances pour chaque niveau figurent également dans le tableau 3.2.

Niveau	Concentration (ppm)	Absorbance	Concentration moy	Absorbance moy
0,5	0,5072	0,0847	0,5041	0,0852
	0,5037	0,0856		
	0,5014	0,0854		
0,75	0,7525	0,1239	0,7540	0,1236
	0,7509	0,1238		
	0,7585	0,1232		
1	1,0055	0,1623	1,0057	0,1619
	1,0045	0,1608		
	1,007	0,1627		
1,25	1,2566	0,203	1,2552	0,2040
	1,2556	0,2027		
	1,2534	0,2064		
1,5	1,5047	0,2395	1,5052	0,2421
	1,5085	0,2424		
	1,5025	0,2445		

Tableau 3.2 : Les données brutes (sans matrice)

La figure 3.1 ci-dessous représente la droite de la variation de l'absorbance en fonction de la concentration.

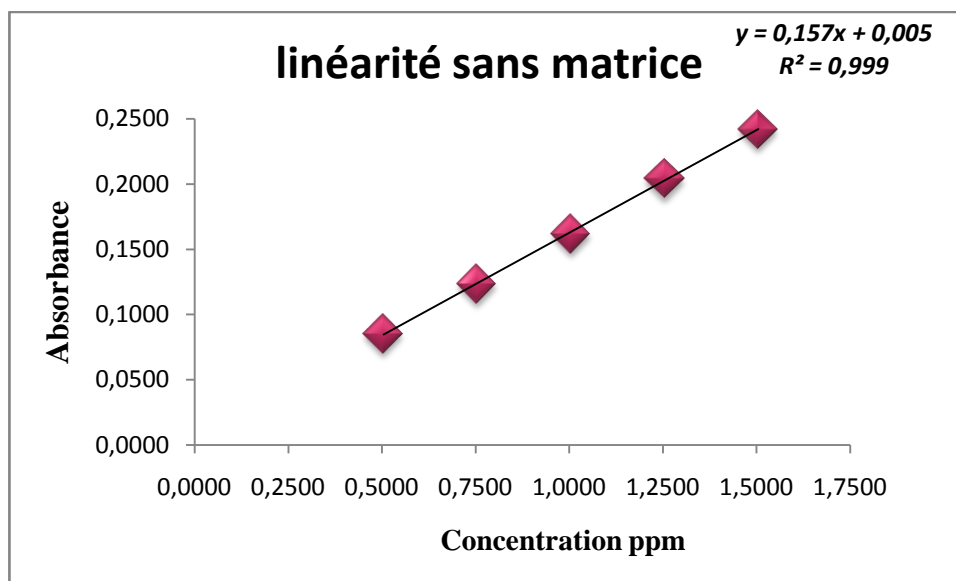


Figure 3.1 : (D1) la droite de régression (Sans matrice)

Cette figure montre que la variation de l'absorbance en fonction de la concentration est une droite de pente égale à 0,157 d'ordonnée à l'origine égal à 0,005 et le coefficient de détermination égal à 99,9%.

3.1.5 Gamme d'ajout dosée (avec matrice) :

On effectue le même mode opératoire que la gamme d'étalonnage mais on ajoute au départ 2 ml d'échantillon.

Le tableau 3.4 présente les concentrations mesurées, les absorbances et leurs moyennes (on a 6 niveaux et dans chaque niveau la mesure est répétée trois fois : on a donc 18 mesures).

Niveau	Concentration (ppm)	Absorbance	Concentration moy	Absorbance moy
0	0,0775	0,018	0,0785	0,0182
	0,0832	0,0189		
	0,0749	0,0176		
0,5	0,6012	0,1005	0,6059	0,1012
	0,607	0,1014		
	0,6095	0,1018		
0,75	0,8457	0,139	0,8525	0,1401
	0,8603	0,1413		
	0,8514	0,1399		
1	1,1047	0,1798	1,1005	0,1791
	1,0933	0,178		
	1,1034	0,1796		
1,25	1,3294	0,2152	1,3277	0,2149
	1,3313	0,2155		
	1,3225	0,2141		
1,5	1,5996	0,2565	1,5865	0,2553
	1,5796	0,2546		
	1,5802	0,2547		

Tableau 3.4: Les données brutes (avec matrice)

La figure 3.2 présente la droite de la variation de l'absorbance en fonction de la concentration en présence de l'échantillon.

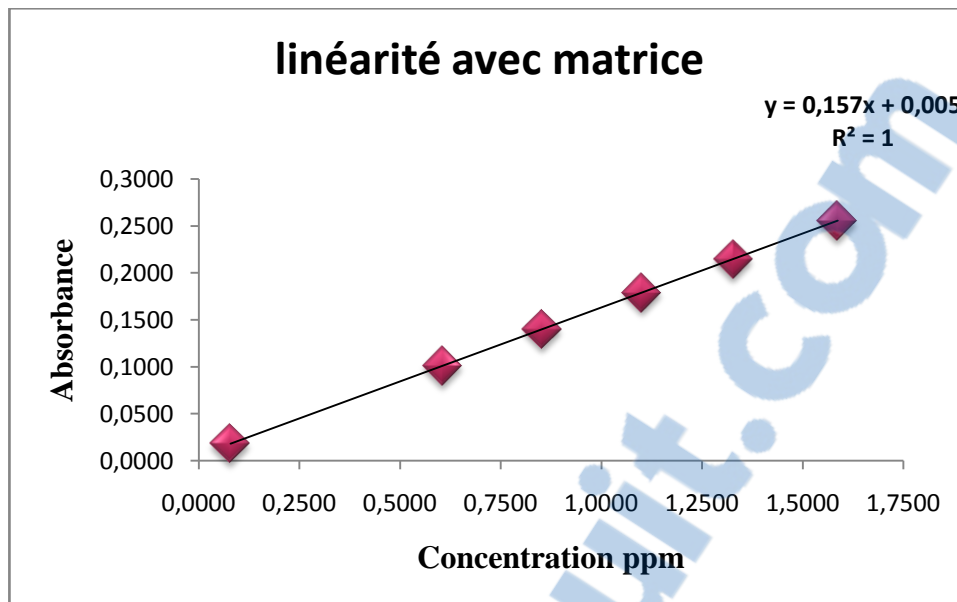


Figure 3.2 : (D2) la droite de régression (Avec matrice)

D'après cette figure on peut tirer les informations suivantes :

- La pente : 0,157
- L'ordonnée à l'origine : 0,005
- Le coefficient de détermination égal à 100%.

De ces paramètres, on peut dire que la droite est linéaire.

La figure 3.3 présente la superposition des deux droites de régression D1 et D2 :

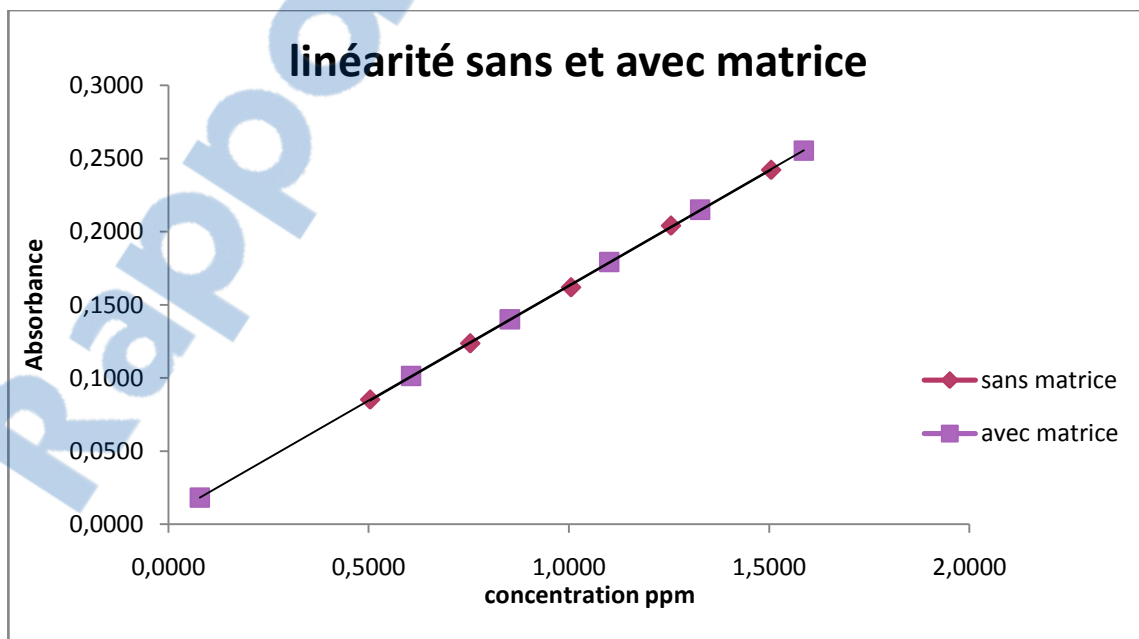


Figure 3.3 : Superposition des deux droites de régression D1 et D2

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

3.2 Validation par la Méthode classique

3.2.1 Etude de la linéarité

La régression linéaire, basée sur la méthode des moindres carrés, permet de montrer qu'il existe une relation linéaire entre les X_{ij} et les Y_{ij} .

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

➤ Sans matrice

Dans le tableau 3.5, on calcule l'écart-type pour chaque niveau (sans matrice).

Niveau	X_{ij}	Y_{ij}	S_i^2
0,5	0,5072	0,0847	2,233E-07
	0,5037	0,0856	
	0,5014	0,0854	
0,75	0,7525	0,1239	1,433E-07
	0,7509	0,1238	
	0,7585	0,1232	
1	1,0055	0,1623	1,003E-06
	1,0045	0,1608	
	1,007	0,1627	
1,25	1,2566	0,203	4,223E-06
	1,2556	0,2027	
	1,2534	0,2064	
1,5	1,5047	0,2395	6,303E-06
	1,5085	0,2424	
	1,5025	0,2445	

Tableau 3.5 : Calcule des variances (sans matrice)

$$C_{cal} = \frac{S_{max}^2}{\sum S_i^2}$$

Le tableau 3.6 regroupe les résultats du test de Cochran :

sans matrice			
Si ² max	somme Si ²	C1 calculé	C (5%,3,5)
6,3E-06	1,19E-05	0,5298	0,684

Tableau 3.6 : Tableau du test de Cochran.

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

➤ **Avec matrice**

Dans le tableau 3.7, on calcule l'écart-type pour chaque niveau (avec matrice)

NIVEAU	X _{ij}	Y _{ij}	Si ²
0	0,0775	0,018	4,43E-07
	0,0832	0,0189	
	0,0749	0,0176	
0,5	0,6012	0,1005	4,43E-07
	0,607	0,1014	
	0,6095	0,1018	
0,75	0,8457	0,139	1,34E-06
	0,8603	0,1413	
	0,8514	0,1399	
1	1,1047	0,1798	9,73E-07
	1,0933	0,178	
	1,1034	0,1796	
1,25	1,3294	0,2152	5,43E-07
	1,3313	0,2155	
	1,3225	0,2141	
1,5	1,5996	0,2565	1,14E-06
	1,5796	0,2546	
	1,5802	0,2547	

Tableau 3.7 : Calcule des variances (avec matrice)

Le tableau 3.8 suivant illustre les résultats du test de Cochran :

avec matrice			
Si ² max	somme si ²	C1 calculé	C (5%,3,6)
1,3E-06	4,89E-06	0,275	0,616

Tableau 3.8 : Tableau du test de Cochran

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

✚ Test de l'existence d'une pente significative par test F de Fisher (ANOVA)

\hat{Y}_{ij} (la réponse prédite par le modèle) est calculée à partir de la pente et l'ordonnée à l'origine selon la formule suivants :

$$\hat{Y}_{ij} = a X_{ij} + b$$

On a :

$$SCE_r = \sum_{i=1}^p \sum_{j=1}^n (Y_{ij} - \hat{Y}_{ij})^2 ; \text{ddl} = N - 2$$

$$SCE_l = \sum_{i=1}^p \sum_{j=1}^n (\hat{Y}_{ij} - Y_m)^2 ; \text{ddl} = 1$$

Les deux tableaux suivants : 3.9 et 3.10 sont utilisés pour la détermination de la somme des carrés des écarts résiduels : SCE_r et la somme des carrés des écarts du à la régression : SCE_l

Niveau	X _{ij}	Y _{ij}	Y prédite	(Y _{ij} - Y prédite) ²	(Y prédite - Y _m) ²
0,5	0,5072	0,0847	0,0850	1,18E-07	0,0061
	0,5037	0,0856	0,0845	1,23E-06	0,0062
	0,5014	0,0854	0,0841	1,61E-06	0,0063
0,75	0,7525	0,1239	0,1237	5,53E-08	0,0016
	0,7509	0,1238	0,1234	1,50E-07	0,0016
	0,7585	0,1232	0,1246	1,99E-06	0,0015
1	1,0055	0,1623	0,1635	1,44E-06	1,10E-08
	1,0045	0,1608	0,1633	6,46E-06	2,75E-09
	1,007	0,1627	0,1637	1,07E-06	1,16E-07
1,25	1,2566	0,203	0,2030	1,06E-09	0,0016
	1,2556	0,2027	0,2029	3,07E-08	0,0016
	1,2534	0,2064	0,2025	1,50E-05	0,0015
1,5	1,5047	0,2395	0,2421	6,73E-06	0,0062
	1,5085	0,2424	0,2427	8,57E-08	0,0063
	1,5025	0,2445	0,2417	7,57E-06	0,0061
		0,1633933		4,35E-05	0,0466
		Y _m		SCE _r	SCE _l

Tableau 3.9 : Détermination de la SCE_r et la SCE_l (sans matrice)

Niveau	X _{ij}	Y _{ij}	Y prédite	(Y _{ij} -Y prédite) ²	(Y prédite-Y _m) ²
0	0,0775	0,018	0,0181	9,51E-09	0,0178
	0,0832	0,0189	0,019	8,88E-09	0,0175
	0,0749	0,0176	0,0177	7,83E-09	0,0179
0,5	0,6012	0,1005	0,1005	2,07E-10	0,0026
	0,607	0,1014	0,1014	3,77E-12	0,0025
	0,6095	0,1018	0,1018	7,47E-11	0,0025
0,75	0,8457	0,139	0,139	2,48E-09	0,0002
	0,8603	0,1413	0,1412	2,81E-09	0,0001
	0,8514	0,1399	0,1398	2,82E-09	0,0001
1	1,1047	0,1798	0,1797	1,08E-08	0,0008
	1,0933	0,178	0,1779	9,52E-09	0,0007
	1,1034	0,1796	0,1795	1,18E-08	0,0008
1,25	1,3294	0,2152	0,215	2,39E-08	0,004
	1,3313	0,2155	0,2153	2,42E-08	0,0041
	1,3225	0,2141	0,214	1,96E-08	0,0039
1,5	1,5996	0,2565	0,2576	1,11E-06	0,0113
	1,5796	0,2546	0,2544	3,73E-08	0,0106
	1,5802	0,2547	0,2545	3,95E-08	0,0106
		0,1515		1,32E-06	0,108
		Y_m		SCE_r	SCE_I

Tableau 3.10 : Détermination de la SCE_r et la SCE_I (avec matrice)

Le résultat de ce test est résumé dans le tableau 3.11 suivant :

sans matrice	Sources de Variation	SCE	DDL	Variances	F _I	F (5%; 1;13)
	résiduelle	4,35E-05	13	3,35E-06	13924,036	4,67
	régression (linéaire)	4,66E-02	1	4,66E-02		
	totale	4,67E-02	14	3,33E-03		
avec matrice	Sources de Variation	SCE	DDL	Variances	F _I	F (5%; 1;16)
	résiduelle	1,32E-06	16	8,25E-08	1308351	4,49
	régression (linéaire)	1,08E-01	1	1,08E-01		
	totale	1,08E-01	17	6,35E-03		

Tableau 3.11 : Vérification de l'existence d'une pente significative par test de Fisher.

On a $F_I > F_{\text{tabulaire}}$ ($F(5\% ; 1 ; N-2)$) alors nous pouvons conclure l'existence d'une pente significative pour la droite D1 et D2, donc il existe une dépendance linéaire au seuil $\alpha = 0,05$.

✚ **Test de la validité de la droite de régression par le test de Fisher (ANOVA)**

Les deux tableaux 3.12 et 3.13 suivants sont utilisés pour la détermination de la somme des carrés des écarts résiduels : SC_{Er}, la somme des carrés des écarts dus à une erreur expérimentale : SC_{Ee} et la somme des carrés des écarts dus à une erreur de modèle : SC_{Enl}

Avec :

$$SC_{Er} = \sum_{i=1}^p \sum_{j=1}^n (Y_{ij} - \hat{Y}_{ij})^2 ; \text{ddl} = N-2$$

$$SC_{Ee} = \sum_{i=1}^p \sum_{j=1}^n (Y_{ij} - Y_{mi})^2 ; \text{ddl} = N-p$$

$$SC_{Enl} = |SC_{Er} - SC_{Ee}| ; \text{ddl} = p-2$$

Niveau	X _{ij}	Y _{ij}	Y prédite	Y _{mi}	(Y _{ij} -Y _{mi}) ²
0,5	0,5072	0,0847	0,0850	0,0852	2,84E-07
	0,5037	0,0856	0,0845		1,34E-07
	0,5014	0,0854	0,0841		2,78E-08
0,75	0,7525	0,1239	0,1237	0,1236	7,11E-08
	0,7509	0,1238	0,1234		2,78E-08
	0,7585	0,1232	0,1246		1,88E-07
1	1,0055	0,1623	0,1635	0,1619	1,34E-07
	1,0045	0,1608	0,1633		1,28E-06
	1,007	0,1627	0,1637		5,88E-07
1,25	1,2566	0,203	0,2030	0,2040	1,07E-06
	1,2556	0,2027	0,2029		1,78E-06
	1,2534	0,2064	0,2025		5,60E-06
1,5	1,5047	0,2395	0,2421	0,2421	6,93E-06
	1,5085	0,2424	0,2427		7,11E-08
	1,5025	0,2445	0,2417		5,60E-06
					2,38E-05
					SC_{Ee}

Tableau 3.12 : Détermination de la SC_{Er} et la SC_{Ee} (sans matrice)

Niveau	X _{ij}	Y _{ij}	Y prédite	Y _{mi}	(Y _{ij} -Y _{mi}) ²
0	0,0775	0,0180	0,0181	0,0182	2,78E-08
	0,0832	0,0189	0,0190		5,38E-07
	0,0749	0,0176	0,0177		3,21E-07
0,5	0,6012	0,1005	0,1005	0,1012	5,38E-07
	0,6070	0,1014	0,1014		2,78E-08
	0,6095	0,1018	0,1018		3,21E-07
0,75	0,8457	0,1390	0,1390	0,1401	1,14E-06
	0,8603	0,1413	0,1412		1,52E-06
	0,8514	0,1399	0,1398		2,78E-08
1	1,1047	0,1798	0,1797	0,1791	4,44E-07
	1,0933	0,1780	0,1779		1,28E-06
	1,1034	0,1796	0,1795		2,18E-07
1,25	1,3294	0,2152	0,2150	0,2149	7,11E-08
	1,3313	0,2155	0,2153		3,21E-07
	1,3225	0,2141	0,2140		6,94E-07
1,5	1,5996	0,2565	0,2576	0,2553	1,52E-06
	1,5796	0,2546	0,2544		4,44E-07
	1,5802	0,2547	0,2545		3,21E-07
					7,49E-06
					SCEe

Tableau 3.13 : Détermination de la SCER et la SCEe (avec matrice)

Le résultat de ce test est résumé dans le tableau 3.14 suivant :

sans matrice	Sources de Variation	SCE	DDL	Variances	Fl	F (5%; 3;10)
	Résiduelle	4,35E-05	13	3,35E-06	2,76	3,71
	expérimentale	2,38E-05	10	2,38E-06		
	erreur modèle (non linéaire)	1,97E-05	3	6,57E-06		
avec matrice	Sources de Variation	SCE	DDL	Variances	Fl	F (5%; 4;12)
	Résiduelle	1,32E-06	16	8,25E-08	2,47	3,26
	expérimentale	7,49E-06	12	6,24E-07		
	erreur modèle (non linéaire)	6,17E-06	4	1,54E-06		

Tableau 3.14 : Vérification de la validité de la droite de régression par le test de Fisher.

D'après les résultats illustrés dans le tableau 3.14, La valeur Fl calculée est inférieure à la valeur lue sur la table de FISHER F (5% ; p-2 ; N-p) ; on peut conclure que le test n'est pas significatif.

Donc l'erreur du modèle est négligeable ; le domaine de linéarité est considéré comme valide au seuil de 5%.

✚ Calcul des paramètres et estimation des droites de régression linéaire D1 et D2

Les deux tableaux 3.15 et 3.16 sont utilisés pour la détermination de la somme des carrés des écarts à la moyenne des concentrations (SCE_x), la somme des carrés des écarts à la moyenne des absorbances (SCE_y) et la somme des produits des écarts de la concentration et de l'absorbance (SPE_{xy}). Dans le tableau 3.15 on a cinq niveaux et trois répétitions et dans le tableau 3.16 on a six niveaux et chaque niveau on effectue trois répétitions.

Niveau	X _{ij}	Y _{ij}	(X _{ij} -X _m)	(X _{ij} -X _m) ²	(Y _{ij} -Y _m)	(Y _{ij} -Y _m) ²	(X _{ij} -X _m)*(Y _{ij} -Y _m)
0,5	0,5072	0,0847	-0,4976	0,2476	-0,0787	0,0062	0,0392
	0,5037	0,0856	-0,5011	0,2511	-0,0778	0,0061	0,0390
	0,5014	0,0854	-0,5034	0,2534	-0,0780	0,0061	0,0393
0,75	0,7525	0,1239	-0,2523	0,0637	-0,0395	0,0016	0,0100
	0,7509	0,1238	-0,2539	0,0645	-0,0396	0,0016	0,0101
	0,7585	0,1232	-0,2463	0,0607	-0,0402	0,0016	0,0099
1	1,0055	0,1623	0,0007	4,44E-07	-0,0011	1,20E-06	-7,29E-07
	1,0045	0,1608	-0,0003	1,11E-07	-0,0026	6,73E-06	8,64E-07
	1,007	0,1627	0,0022	4,69E-06	-0,0007	4,81E-07	-1,50E-06
1,25	1,2566	0,203	0,2518	0,0634	0,0396	0,0016	0,0100
	1,2556	0,2027	0,2508	0,0629	0,0393	0,0015	0,0099
	1,2534	0,2064	0,2486	0,0618	0,0430	0,0018	0,0107
1,5	1,5047	0,2395	0,4999	0,2499	0,0761	0,0058	0,0380
	1,5085	0,2424	0,5037	0,2537	0,0790	0,0062	0,0398
	1,5025	0,2445	0,4977	0,2477	0,0811	0,0066	0,0404
	1,005	0,1634		1,8803		0,0467	0,2960
	X _m	Y _m		SCE _x		SCE _y	SPE _{xy}

Tableau 3.15 : Détermination de la SCE_x, SCE_y et la SPE_{xy} (sans matrice)

Niveau	Xij	Yij	(Xij-Xm)	(Xij-Xm) ²	(Yij-Ym)	(Yij-Ym) ²	(Xij-Xm)*(Yij-Ym)
0	0,0775	0,018	-0,8478	0,7187	-0,1335	0,0178	0,1131
	0,0832	0,0189	-0,8421	0,7091	-0,1326	0,0176	0,1116
	0,0749	0,0176	-0,8504	0,7231	-0,1339	0,0179	0,1138
0,5	0,6012	0,1005	-0,3241	0,105	-0,051	0,0026	0,0165
	0,607	0,1014	-0,3183	0,1013	-0,0501	0,0025	0,0159
	0,6095	0,1018	-0,3158	0,0997	-0,0497	0,0025	0,0157
0,75	0,8457	0,139	-0,0796	0,0063	-0,0125	0,0002	0,0010
	0,8603	0,1413	-0,065	0,0042	-0,0102	0,0001	0,0007
	0,8514	0,1399	-0,0739	0,0055	-0,0116	0,0001	0,0009
1	1,1047	0,1798	0,1794	0,0322	0,0283	0,0008	0,0051
	1,0933	0,178	0,168	0,0282	0,0265	0,0007	0,0045
	1,1034	0,1796	0,1781	0,0317	0,0281	0,0008	0,0050
1,25	1,3294	0,2152	0,4041	0,1633	0,0637	0,0041	0,0258
	1,3313	0,2155	0,406	0,1649	0,064	0,0041	0,0260
	1,3225	0,2141	0,3972	0,1578	0,0626	0,0039	0,0249
1,5	1,5996	0,2565	0,6743	0,4547	0,105	0,011	0,0708
	1,5796	0,2546	0,6543	0,4282	0,1031	0,0106	0,0675
	1,5802	0,2547	0,6549	0,4289	0,1032	0,0107	0,0676
	0,9253	0,1515		4,3629		0,108	0,6864
	Xm	Ym		SCE _x		SCE _y	SPE _{xy}

Tableau 3.16 : Détermination de la SCE_x, SCE_y et la SPE_{xy} (avec matrice)

A partir de X_m ; Y_m ; SCE_x ; SCE_y ; SPE_{xy} et les relations illustrées dans le chapitre 2, on peut déduire les paramètres des deux droites D1 (sans matrice) et D2 (avec matrice). Ces valeurs sont regroupées dans le tableau 3.17.

	sans matrice	avec matrice
Pente des droites a ₁ et a ₂	0,1574	0,1573
Variance de la pente des droites S ² a	0,00000178	0,0000000189
ordonnées à l'origine des droites b ₁ et b ₂	0,0052	0,0059
Variance des ordonnées à l'origine S ² b	0,00000202	0,0000000208
Coefficient de détermination R ²	0,9995	0,99999
Variance résiduelle S ² r	3,35E-06	8,25E-08
Limite de détection	0,25	
limite de quantification	0,82	

Tableau 3.17 : Paramètres des deux droites D1 et D2

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.

$$t = \frac{|a_1 - a_2|}{\sqrt{(S_{a1}^2 + S_{a2}^2)}}$$

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 2.045. Le résultat de ce test est résumé dans le tableau 3.18 suivant :

	t calculée	t critique
Test de student	0,093	2,045

Tableau 3.18 : Comparaison des pentes de par test de Student.

On a t calculée < t tabulée donc les pentes a1 et a2 ne sont pas significativement différentes au risque de 5% et avec v = 29 (N-4). Il n'existe donc pas un effet de matrice dans la méthode du dosage du cadmium.

✚ Comparaison des ordonnées à l'origine b1 et b2

La comparaison des ordonnées à l'origine b1 et b2 s'effectue avec un test de student :

$$t = \frac{|b_1 - b_2|}{\sqrt{(S_{b1}^2 + S_{b2}^2)}}$$

Le résultat de ce test est résumé dans le tableau 3.19 ci-dessous :

	t calculée	t critique
Test de student	0,502	2,045

Tableau 3.19: 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 $ddl = 29$, ce qui permet de dire qu'il n'existe pas un effet systématique dans la méthode du dosage du cadmium.

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

La comparaison des ordonnées à l'origine b_1 et b_2 avec zéro s'effectue avec un test de student :

$$t_1 = \frac{|b_1|}{\sqrt{S_{b_1}^2}} \quad \text{et} \quad t_2 = \frac{|b_2|}{\sqrt{S_{b_2}^2}}$$

Cette vérification se fait par un test de STUDENT, les valeurs de b_1 , b_2 , $S_{b_1}^2$ et $S_{b_2}^2$ 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 n_1 égale à 13 (sans matrice) et un n_2 égale à 16 (avec matrice) respectivement. Les résultats sont illustrés dans le tableau 3.20.

		t calculée	t critique
test de student	sans matrice	3,65	2,16
	avec matrice	40,97	2,12

Tableau 3.20 : 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 on doit calibrer avec une gamme (deux points au minimum)

Décision : Après cette étude statistique complète de la linéarité, on peut dire que notre méthode est linéaire.

3.2.2 Justesse

Soient les données brutes d'une procédure de justesse sont exprimées par les pourcentages de recouvrement par rapport à la quantité introduite.

Le tableau 3.21 présente le pourcentage de recouvrement calculé à partir de la relation suivante :

$$R\% = \frac{\text{Quantité trouvée}}{\text{Quantité introduite}} \times 100$$

Niveau	Q. introduite (ppm)	Q. Retrouvée (ppm)	Rij%	Si ²
1	0,5	0,4968	99,36	0,5
	0,5	0,5032	100,64	
	0,5	0,4974	99,48	
2	0,75	0,7498	99,973333	0,101
	0,75	0,7492	99,893333	
	0,75	0,7454	99,386667	
3	1	1,0054	100,54	0,078
	1	1,0048	100,48	
	1	1,0099	100,99	
4	1,25	1,252	100,16	1,091
	1,25	1,2501	100,008	
	1,25	1,2736	101,888	
5	1,5	1,4837	98,913333	1,133
	1,5	1,5021	100,14	
	1,5	1,5155	101,03333	

Tableau 3.21 : Calcul du taux de recouvrement de la justesse

✚ Test d'homogénéité des variances

Le résultat de ce test est illustré dans le tableau 3.22 ci-dessous :

TEST DE COCHRAN			
S ² max	ΣSi ²	C ₀ calculé	C (5%, 3,5)
1,133	2,902	0,39	0,684

Tableau 3.22 : 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

Le tableau suivant détermine la somme des carrés des écarts total : $SCEt(ddl=N-1)$; la somme des carrés des écarts résiduels : $SCEr$ (intra-groupe)($ddl=N-p$) et la somme des carrés des écarts inter groupe($ddl=p-1$) .

La nouvelle valeur de Y_{ij} est le pourcentage de recouvrement.

Niveau	$R_{ij}\%=Y_{ij}$	Y_i	$(Y_{ij}-Y_{moy})^2$	$(Y_{ij}-Y_i)^2$
1	99,36	99,83	0,6929	0,2178
	100,64		0,2003	0,6615
	99,48		0,5075	0,1202
2	99,97	99,75	0,048	0,0494
	99,89		0,0894	0,0202
	99,39		0,6492	0,1328
3	100,54	100,67	0,1208	0,0169
	100,48		0,0827	0,0361
	100,99		0,6362	0,1024
4	100,16	100,69	0,001	0,276
	100,01		0,034	0,4588
	101,89		2,8751	1,4464
5	98,91	100,03	1,636	1,2445
	100,14		0,0027	0,0123
	101,03		0,7072	1,0089
Y moy	100,19		8,2831	5,8042
Ecart- type	0,77		SCEt	SCEr

Tableau 3.23 : Vérification de l'homogénéité des variances de recouvrement

Ce test doit être non significatif au seuil de significativité de 5 %, le résultat de ce dernier est dans le tableau 3.24 suivant :

Source de variation	SCE	DDL	Variances	F1	F(5%,4,10)
Intra-groupe	5,80	10	0,580	1,07	3,48
Inter-groupe	2,48	4	0,620		
Totale	8,28	14	0,592		

Tableau 3.24: Etude de validité des moyennes de recouvrement par test de Fisher

La valeur trouvée est inférieure à la valeur tabulée F (5% ; p-1 ; N-p), on conclut que les moyennes sont homogènes au risque considéré de 5%.

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

Après avoir validé le test d'homogénéité des moyennes des groupes, le recouvrement moyen est calculé avec son intervalle de confiance et on obtient les résultats suivants :

N	Ym	ST: écart-type	t(5%,14)	IRM	
				min	max
15	100,19	0,77	2,14	99,77	100,62

Tableau 3.25 : Estimation du recouvrement moyen et de son intervalle de confiance

Avec :

$$IC = [Ym \pm t * S / \sqrt{n}]$$

Conclusion: Le taux de recouvrement varie entre 99,77 et 100,62 % ; la valeur 100 couvre ce domaine donc la méthode est juste.

3.2.3 Fidélité :

✚ Détermination de pourcentage de recouvrement :

Les données sont résumées dans le tableau 3.26 :

Série	qté introduite (ppm)	absorbance	qté retrouvée (ppm)	Rij%	Yim	Si ²
1	1	0,2258	1,0162	101,62	100,13	1,86
	1	0,2236	0,9894	98,94		
	1	0,2246	0,9984	99,84		
2	1	0,2242	0,9964	99,64	99,54	0,13
	1	0,2236	0,9914	99,14		
	1	0,2246	0,9984	99,84		
3	1	0,2242	0,9964	99,64	100,44	0,48
	1	0,2248	1,0084	100,84		
	1	0,2248	1,0084	100,84		

Tableau 3.26 : Données utilisés pour évaluer la fidélité

✚ Homogénéité des variances par le test de Cochran :

Le résultat de ce test est résumé dans le tableau 3.27 suivant :

TEST DE COCHRAN			
S^2 max	ΣSi^2	C_0 calculé	C (5%, 3,3)
1,860	2,470	0,753	0,871

Tableau 3.27 : Homogénéité des variances de fidélité par le test de Cochran.

Les résultats indiqués sur le tableau [C calculé = 0,753 < C tabulé = 0.871], 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 3.28 suivant :

TEST DE GRUBBS	Test des moyennes		G1 calculé	Gtable(5%,3)
	MAX [Yi moy]	100,44	0,879	1,155
	MIN [Yi moy]	99,54	1,1	
	Test des valeurs suspectes Série incriminée: 2		G2 calculé	Gtable(5%,3)
	MAX [Yj]	99,84	0,225	1,155
	MIN [Yj]	99,14	1,02	

Tableau 3.28 : 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 considérées comme correctes au seuil de probabilité de 5%. Les valeurs G2 trouvées sont inférieures à la valeur lue sur la table de GRUBBS avec un risque de 5% ; alors les résultats des deux séries incriminées sont homogènes.

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 3.29 suivant :

❖ Répétabilité

	Variance (Sr ²)	t (95%,6)	Seuil de répétabilité	CVr(%)
Répétabilité	0,08	2,45	1,01	0,29

Tableau 3.29 : Calcul du coefficient de répétabilité.

Nous observons bien que le coefficient de variation de la répétabilité est égal à 0,29%, il est inférieur à 2% donc la méthode est répétable.

❖ Fidélité Intermédiaire :

Le résultat de cette estimation est résumé dans le tableau 31 suivant :

	n	Sd ²	SL ²	SFI ²	CVR(%)
Reproductibilité	3	0,052	-0,01	0,08	0,29
	t(95%)	Seuil de reproductibilité			
	2,45	1,01			

Tableau 3.30 : Calcul de coefficient de fidélité intermédiaire.

Nous observons bien que le coefficient de variation de fidélité intermédiaire est égal à 0,29%, il est inférieur à 2% ce qui est acceptable.

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

Conclusion

Mon projet de fin études a été effectué au laboratoire Phosboucraâ à Laâyoune, la tâche qui m'a été confiée est la validation de la méthode de dosage du cadmium par spectrométrie d'absorption atomique à flamme.

Après une étude statistique des critères de validation : linéarité, justesse, fidélité, limite de détection et limite de quantification, on a pu conclure que cette méthode est valide et spécifique pour l'analyse du cadmium dans le minerai du phosphate.

Cette étude a permis donc de conclure que la méthode d'absorption atomique à flamme peut être utilisée comme méthode de routine d'analyse du cadmium dans le phosphate.

Annexes

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 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	0,798	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	0,596	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	0,346	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
21	0,465	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	0,179	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	0,168	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

Table 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