

CHAPITRE II :

PARTIE

THEORIQUE

II. 1. Généralités sur la production d'acide phosphorique [1]

L'acide phosphorique, ou plus correctement acide ortho-phosphorique H_3PO_4 , est une importante composante chimique de l'industrie des engrais (intermédiaire entre la roche phosphatée et les principaux produits tels que le phosphate di-ammoniaque DAP, le phosphate mono-ammoniaque MAP ou encore le superphosphate triple TSP, utilisés en agriculture). Il est utilisé dans la fabrication des détergents, le traitement de l'eau et comme supplément alimentaire.

Deux voies, à savoir la voie humide et la voie thermique, sont envisageables pour produire de l'acide phosphorique à partir de la roche phosphatée.

II. 1.1. Production d'acide phosphorique par la voie thermique

L'acide phosphorique destiné à la fabrication de phosphates alimentaires ou techniques peut être élaboré par voie thermique, par réduction de phosphate naturel, en présence de coke et de silice, au four électrique à 2000°C . Le phosphore obtenu est oxydé en P_2O_5 puis hydraté en acide.



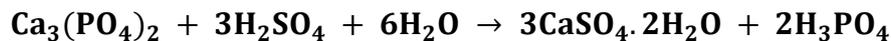
Cette voie qui donne un acide de très haute pureté est peu à peu abandonnée au profit de la voie humide suivie d'une purification par extraction liquide-liquide.

II. 1.2. Production d'acide phosphorique par la voie humide (attaque sulfurique)

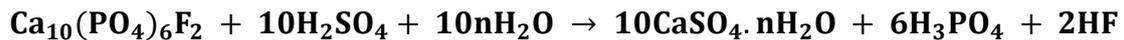
C'est le procédé le plus ancien dans l'industrie phosphorique, ainsi il est le plus utilisé dans le monde entier, vu son faible coût de revient par rapport à celui issu de la voie thermique. L'acide phosphorique produit par voie humide est obtenu à partir des phosphates naturels par attaque d'acide (nitrique, chlorhydrique ou sulfurique), L'attaque par l'acide sulfurique est le plus utilisé et présente plusieurs avantages, notamment son faible coût de revient relativement aux autres procédés, et la facilité de séparation de l'acide produit (le sulfate de calcium obtenu est pratiquement insoluble dans l'acide phosphorique).

L'acide phosphorique, ou plus correctement acide ortho-phosphorique H_3PO_4 , peut être issu de l'attaque sulfurique de roches naturelles constituées principalement de fluorophosphates de calcium, de fer et d'aluminium. A ce titre, on peut dire que H_3PO_4 est le plus important des dérivés de l'acide sulfurique. Les réactions principales (toutes exothermiques) de production de

l'acide phosphorique, issu de l'acidification de concentrés phosphatés, sont généralement les suivantes :



Ou plus correctement :



Avec n : degré d'hydratation du sulfate de calcium

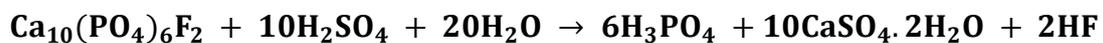
Selon les conditions opératoires et les valeurs de divers paramètres (température, concentration de l'acide, ...), on peut avoir :

n = 0 : formation d'anhydrite CaSO_4 (50-55% P_2O_5 à 120-130°C) ;

n = 0.5 : formation d'hémihydrate $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ (42-45% P_2O_5 à 20-100°C) ;

n = 2 : formation de dihydrate $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (30-32% P_2O_5 à 68-78°C).

La réaction de production d'acide phosphorique selon le procédé dihydrate est, par conséquent, la suivante :



Il conduit à un acide avec une teneur de 28 à 32% en P_2O_5 ; suite à une étape de concentration, le procédé fournit des acides titrant entre 46 et 54% en P_2O_5

II. 2. Spectrophotométrie d'absorption atomique à four graphite [2]

II. 2.1. Interaction lumière – matière

Dans le cas de l'absorption, on envoyait sur les atomes à doser un faisceau lumineux d'intensité connue, de longueur d'onde bien choisie, et on mesurait l'intensité transmise, pour en déduire le nombre d'atomes absorbants présents dans le four.

Généralement, les atomiseurs présents en spectroscopie d'absorption atomique utilisent comme source d'énergie une flamme. La spectrophotométrie d'absorption atomique à four graphite est une méthode dite « sans flamme » mettant en jeu des tubes ou baguettes graphites chauffées électriquement. Le four est composé d'un cylindre creux en graphite avec des dimensions pouvant varier de 20 à 50 mm pour la longueur et de 3 à 9 mm pour le diamètre intérieur.

Ce cylindre est placé de sorte à avoir le faisceau incident dans l'axe du tube. Celui-ci est entouré d'une enveloppe métallique où l'eau circule. Un espace sépare le tube et son enveloppe dans lequel est envoyé un flux de gaz inerte. L'argon est généralement utilisé afin d'exclure l'oxygène et d'empêcher la combustion du graphite.

II. 2.2. Conditions opératoires

Pour obtenir une sensibilité maximale, il est souhaitable de travailler:

- ❖ À haute température ;
- ❖ Avec des longueurs d'ondes bien déterminées.

En effet, l'intensité de la lumière émise par les atomes et donc la sensibilité de la mesure seront d'autant plus grandes que le nombre d'atomes excités dans le four.

Or, d'après la relation de Boltzmann:

$$\frac{N_1}{N_0} = e^{\frac{-\Delta E}{KT}} \text{ avec } \Delta E = \frac{hc}{\lambda}$$

On voit que le nombre d'atomes excités sera d'autant plus important que la température sera élevée et que le $\Delta E = \frac{hc}{\lambda}$ sera faible.

II. 2.3. Mise en œuvre

L'appareil est schématisé ci-dessous

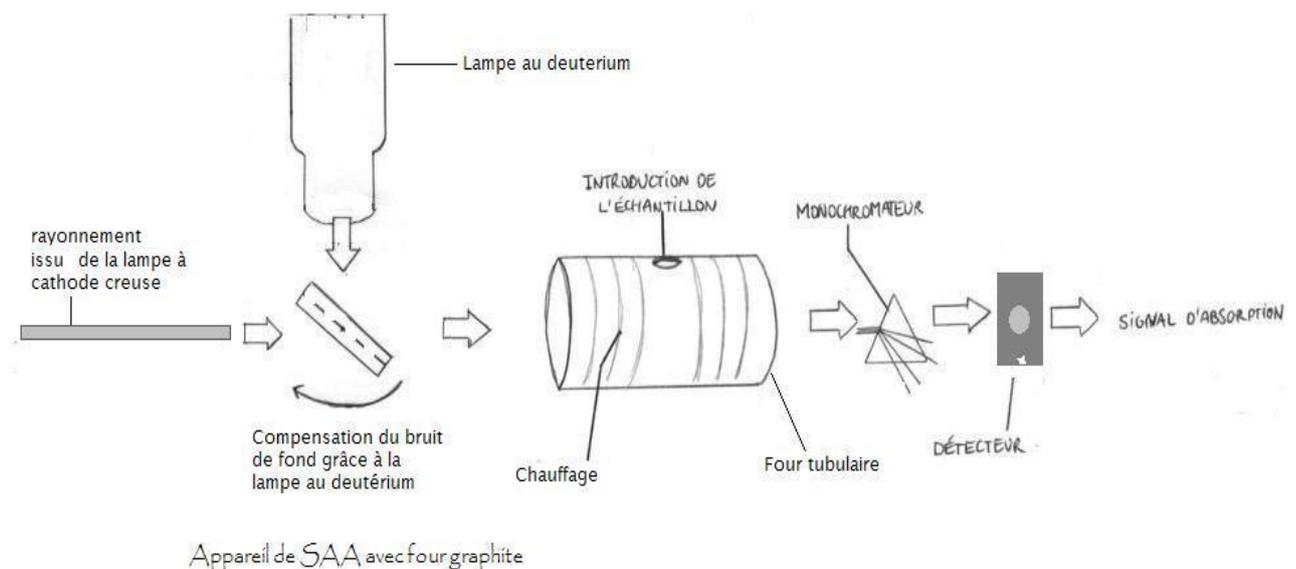


Figure 2: schéma de principe du spectrophotomètre d'absorption atomique à four graphite

Les instruments de base pour la spectrométrie d'absorption atomique comportent quatre parties principales: Le faisceau lumineux issu de la source, traverse la chambre d'absorption (four), dans laquelle l'élément se trouve porté à l'état atomique, avant d'être focalisé sur la fente d'entrée d'un monochromateur, qui sélectionne un intervalle très étroit de longueurs d'onde. Le trajet optique se termine sur la fenêtre d'entrée du détecteur.

On utilise en spectrométrie deux types de sources:

- ❖ La lampe à cathode creuse (la plus répandue) ;
- ❖ La lampe EDL.

II. 2.3.1. La lampe cathode creuse [3]

La lampe à cathode creuse est une source discontinue émettant des raies fines caractéristiques des atomes constituant la cathode.

Généralement la cathode est mono-élément, ce qui impose une lampe par élément à doser, bien que quelques lampes multiéléments (2 à 5) soient commercialisées, avec un risque de durée de vie raccourcie. La sélectivité de la lampe mono-élément permet cependant de limiter les risques d'interférences spectrales.

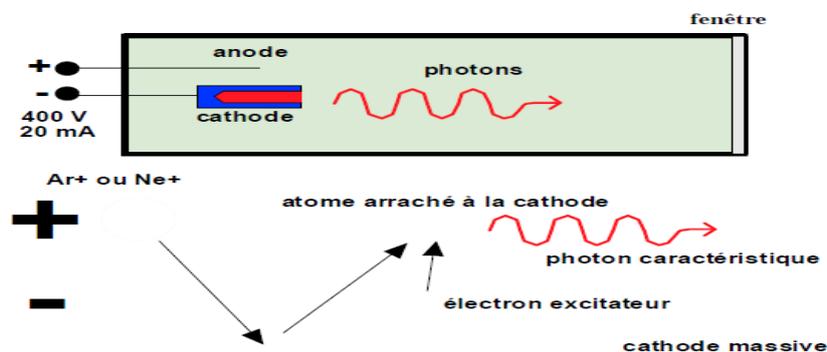


Figure 3: lampe à cathode creuse

II. 2.3.2. La lampe EDL (Electrodeless Discharge Lamp) [3]

Il est utilisé pour des éléments comme l'aluminium, l'arsenic, le bismuth, le cadmium, le césium, le mercure, le phosphore ou le zinc.

Une petite quantité d'un de ces éléments, sous forme de sel, voire de combinaison avec un ou plusieurs autres éléments, est placée dans un bulbe de quartz contenant un gaz inerte. Le bulbe est placé dans un cylindre en céramique entouré par une bobine. Lorsque le courant passe dans la bobine, un champ se crée, ionise le gaz inerte et excite les atomes se trouvant à l'intérieur du bulbe,

atomes qui émettent alors leur spectre caractéristique. La lampe EDL donne parfois de meilleures performances et possède une durée de vie supérieure à celle de la lampe à cathode creuse.

II. 2.4. Cellules de mesure

Les cellules d'absorption les plus utilisées en spectrométrie sont la flamme et le four graphite qui sont capables, à partir d'éléments présents en solution, de fournir des atomes libres en proportion suffisante pour utiliser la technique d'absorption. Pour notre analyse on a utilisé une cellule du four graphite.

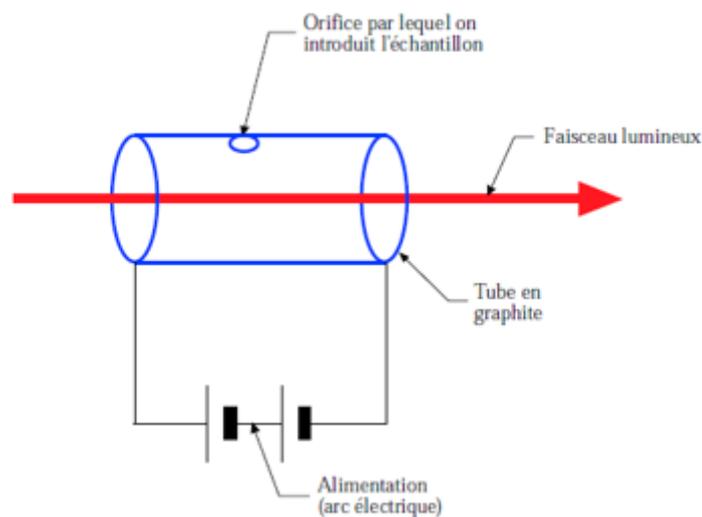


Figure 4: Schéma de four graphite

La température du tube est programmée. Le tube est chauffé par effet Joule. Le procédé d'atomisation se déroule en plusieurs étapes:

- ❖ On introduit une goutte de l'échantillon dans le tube.
- ❖ Le chauffage à 110°C permet l'évaporation du solvant (en général de l'eau).
- ❖ Le chauffage jusqu'à 500-600°C permet la minéralisation (élimination de la matière organique).
- ❖ Chauffage rapide jusqu'à 2000-3000K: l'atomisation est rapide (1 à 2 secondes) et le signal d'absorption se présente sous la forme d'un pic qu'il faut intégrer. Cette méthode a un avantage particulier: elle consomme peu de solution. En effet, une seule goutte d'échantillon peut suffire pour le dosage.
- ♣ Cette méthode est utilisée prioritairement pour les échantillons liquides, il dose l'Hg dans des solutions dont la concentration varie du ng/L (ppt) au mg/L (ppm). Sa détection limite est de l'ordre du ppt. Il a l'avantage de pouvoir analyser un grand nombre d'échantillons

pour une meilleure productivité et un faible coût d'analyse. Son option de rinçage continu permet de limiter l'effet mémoire sur les échantillons.

II. 2.4. Les interférences en SAA [6]

En SAA, on rencontre 2 types d'interférences. Les interférences spectrales s'observent lorsque des particules solides résultant de l'atomisation dispersent le rayonnement incident de la source, ou lorsque l'absorption d'une autre espèce est tellement proche de la longueur d'onde d'analyse que les pics d'absorption se superposent.

Les interférences chimiques résultent de divers processus chimiques qui se produisent pendant l'atomisation et qui modifient les propriétés d'absorption de l'analyte.

II. 2.5. Solutions des interférences [6]

II. 2.5.1. Dilution

La dilution de l'échantillon permet de diminuer les effets de matrice et peut être envisagé lorsque l'analyte est présent en concentration suffisante. En état de trace cette méthode est difficile de réaliser.

II. 2.5.2. Méthode des ajouts dosés

Cette méthode est utilisée lorsque les effets de matrice sont importants et dans les cas où la substance d'intérêt peut difficilement être extraire de la matrice. Dans ce cas, la matrice va être analysée seule puis avec des supplémentaire –ou ajouts- connues en substance à doser. La droite de réponse du détecteur en fonction de la concentration sur la figure 5.

Son équation est la suivante :

$$\mathbf{Réponse}_{totale} = \mathbf{a} \times \mathbf{C}_{ajout} + \mathbf{Réponse}_x$$

Avec :

Réponse_{totale} : Réponse du détecteur ;

a : est la pente de la droite d'étalonnage ;

C_{ajout} : Concentration de l'ajout réalisé ;

Réponse_x : Réponse du détecteur pour la solution inconnue sans ajout.

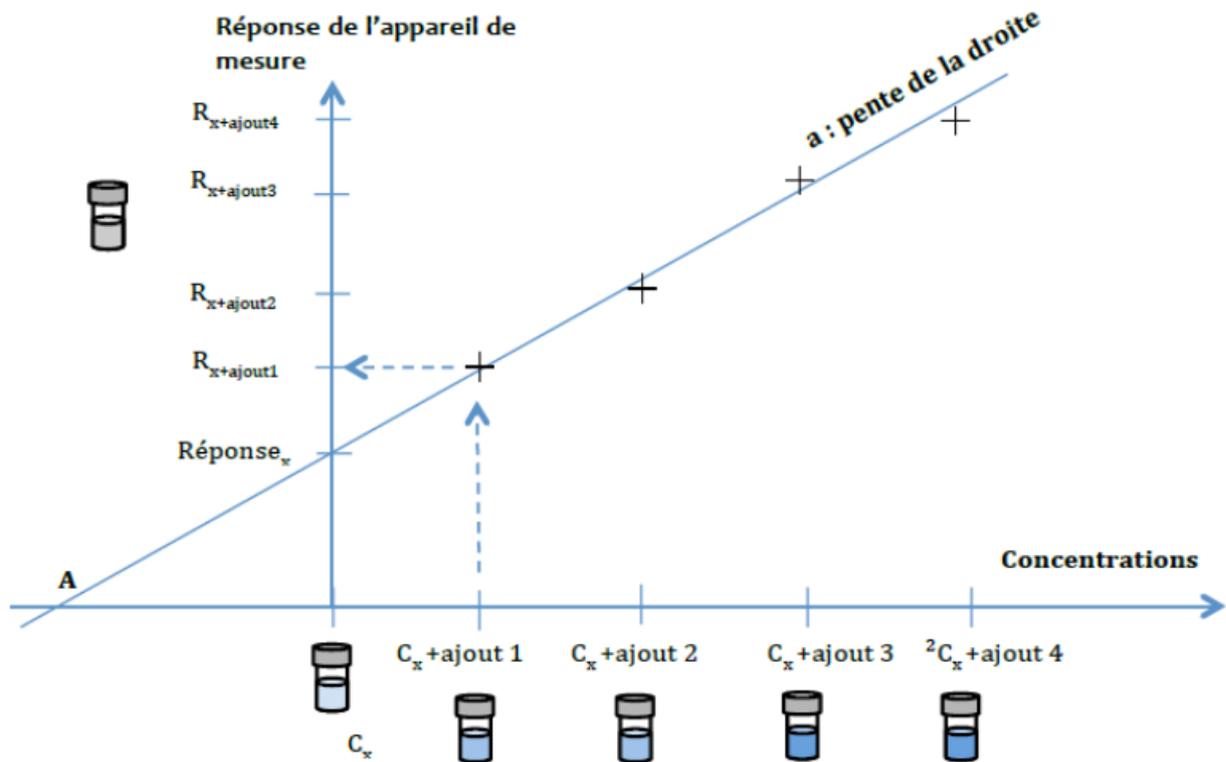


Figure 5: Représentation graphique de l'étalonnage par ajouts dosés

Par ailleurs, la concentration totale des solutions dosées est égale à la concentration de la solution inconnue à laquelle il faut ajouter la concentration de l'ajout. Soit : Sur cette droite, pour le point particulier A, où la réponse du détecteur est nulle, la concentration totale est également nulle :

$$\text{Réponse}_{\text{totale}} = 0 \text{ et } C = 0$$

$$\text{Soit : } a \times C_{\text{ajout}} + \text{Réponse}_x = 0 \text{ et } C_x + C_{\text{ajout}} = 0$$

$$\text{Soit donc : } C_{\text{ajout}} = -\frac{\text{Réponse}_x}{a} \text{ et } C_x = -C_{\text{ajout}} \rightarrow C_x = \frac{\text{Réponse}_x}{a}$$

II. 3. Généralités sur les méthodes d'analyses [4]

II. 3. 1. Définition

Une méthode analytique est un moyen visant à exprimer concrètement un besoin bien exprimé, ou encore c'est la réponse matérialisée à un problème donné. Dans le domaine analytique, deux types de méthodes sont mentionnés, les méthodes qualitatives et les méthodes quantitatives. Par rapport à cette dernière, l'objectif d'une méthode analytique peut se résumer en sa capacité à quantifier chacune des quantités inconnues présentes dans un échantillon.

II. 3. 2. Cycle de vie d'une méthode analytique

Comme tout processus, les méthodes d'analyse naissent, évoluent et disparaissent ; ce périple peut être résumé sous la forme d'un cycle de vie. La mise en œuvre d'une méthode de dosage peut se décomposer en quatre grandes phases généralement successives :

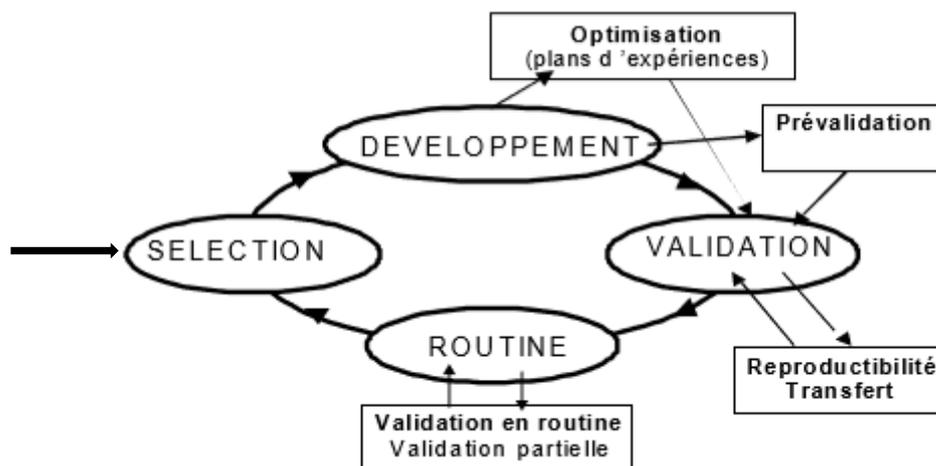


Figure 6: Cycle de vie d'une méthode analytique

- Une phase de Sélection où des objectifs et des conditions opératoires initiales sont définis ;
- Une phase de Développement, avec ou sans optimisation au moyen de plans d'expériences ;
- Une phase de Validation (Validation Interne/Externe) précédée, selon les cas, d'une phase de pré-validation ;
- Une phase d'application en routine (Usage en routine), incluant le plus souvent une validation en routine et parfois une validation partielle ou une revalidation.

II. 4. Validation analytique

II. 4. 1. Définition [5]

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. L'objectif de la validation est de s'assurer qu'une méthode analytique donnée donnera des résultats suffisamment fiables et reproductibles, compte tenu du but de l'analyse. Il faut donc définir correctement à la fois les conditions dans lesquelles la méthode sera utilisée et le but dans lequel elle sera employée. Elle permet aussi de donner des garanties quant à l'aptitude de la méthode analytique à quantifier le plus exactement possible chacune des quantités inconnues que le laboratoire aura à quantifier à l'avenir.

II. 4. 2. Objectif

Il est nécessaire de produire des données fiables dans des conditions maîtrisées pour réaliser une interprétation de qualité de ces données. Cette exigence fait partie des responsabilités de l'analyste qui se doit de produire des résultats dont il est capable de garantir le niveau de sûreté.

II. 4. 3. Les différents types de validation

Il existe deux approches pour valider une méthode analytique :

- Les approches classiques (dites aussi approches des critères) fondées sur les tests d'hypothèses utilisent séparément les deux erreurs, aléatoire et systématique, pour la prise de décision.
- L'approche basée sur le concept de l'erreur totale : propose un outil graphique de prise de décision à la fois pratique et visuel, nommé profil d'exactitude.

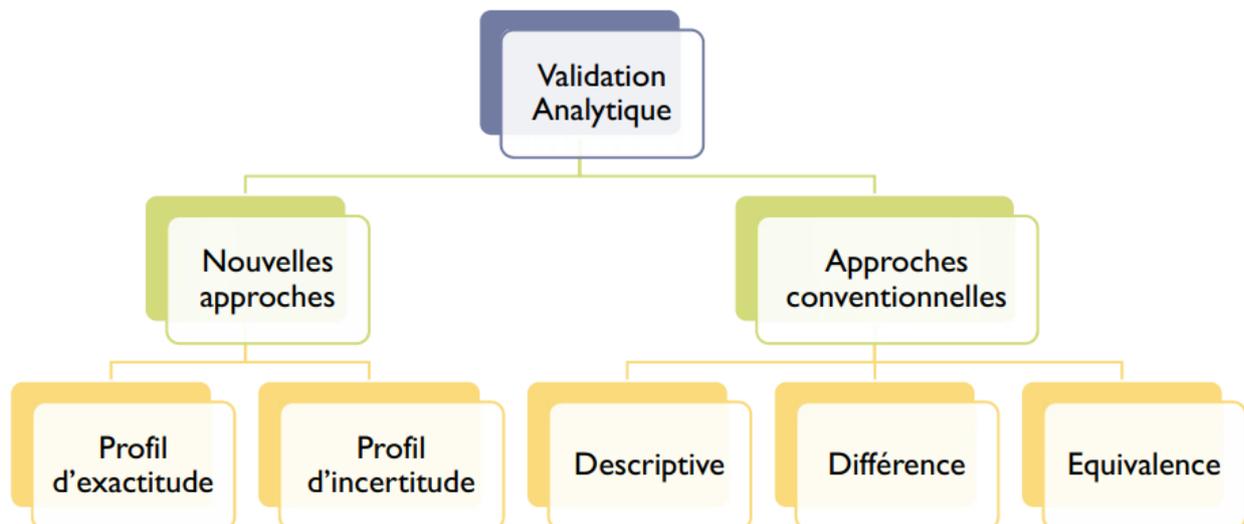


Figure 7: Différents types de validation analytique

II. 4. 4. Approche d'erreur totale

Approche de l'erreur totale L'approche de l'erreur totale est une démarche harmonisée de validation applicable aux différentes procédures analytiques quantitatives, et ce indépendamment du secteur d'activité le but principal de cette approche est non uniquement de recadrer les objectifs de la validation en fonction de la finalité de la méthode analytique, de valider telle qu'elle sera utilisée en routine, mais également d'offrir un outil pratique de décision en distinguant notamment les règles de diagnostic et les règles de décision.

En effet, cette démarche repose sur l'utilisation du profil d'exactitude, qui intègre de façon statistiquement correcte dans un seul graphique l'ensemble des éléments essentiels de la

validation, à savoir le biais, la fidélité, le risque et les limites de quantifier le plus exactement possible chacune des quantités inconnues que le laboratoire aura à déterminer. [5]

Pour comprendre la démarche de validation par le profil d'exactitude, il faut revenir aux besoins et attentes du demandeur d'analyse.

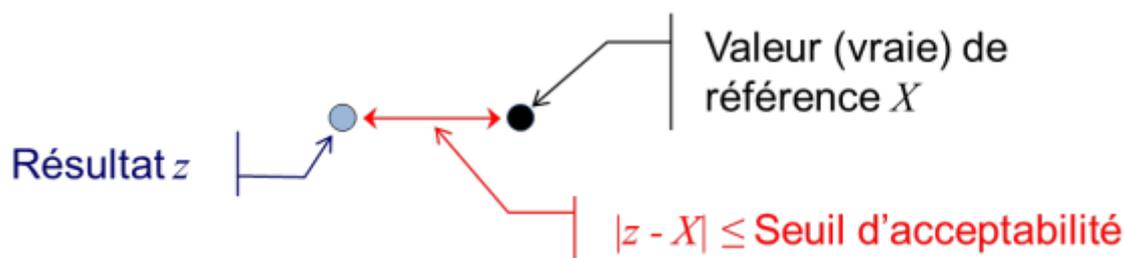


Figure 8: Les attentes du demandeur d'analyse

Le demandeur d'analyse s'attend à ce que le laboratoire lui rende un résultat z « aussi proche que possible » de la valeur vraie X de son échantillon (figure 8). Il accepte qu'il y ait un écart $|z - X|$ mais celui-ci doit être raisonnable, c'est-à-dire ne pas l'amener à prendre une décision trop risquée. Cette notion de **limite d'acceptabilité**, qu'elle soit implicite ou explicite, est fondamentale pour valider une méthode. On peut l'exprimer en valeur absolue ou relative. Par exemple, dans le domaine pharmaceutique, elle est de 5% de la valeur nominale d'une substance active dans un médicament.

$$-\lambda < z - X < +\lambda \quad \text{ou} \quad |z - X| < \lambda$$

Cette approche peut également fournir des garanties en calculant la probabilité de produire des résultats situés dans les limites d'acceptabilité $\pm\lambda$. Cette idée de « fournir une garantie » peut s'écrire sous la forme d'une probabilité supérieure ou égale à une proportion β :

$$P(-\lambda < z - X < +\lambda) \geq \beta$$

II. 4. 5. Avantages de l'erreur totale

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

- a. Elle est considérée comme une approche globale qui peut être appliquée quelque soit le domaine d'activité et la matrice étudiée.

- b. Cette approche propose une méthode d'interprétation graphique très simple et visuelle qui ne s'embrasse pas de tests statistiques toujours délicats à décrypter. Son objectif est de servir les analystes plutôt que de les transformer en statisticiens.
- c. Elle permet de minimiser considérablement le risque d'accepter une procédure qui ne serait pas suffisamment exacte ou, au contraire, de rejeter une procédure qui serait exacte (dans les deux cas il s'agit d'améliorer significativement le rapport cout/efficacité des prestations).
- d. Elle permet non seulement de simplifier l'approche de validation d'une procédure mais aussi l'estimation de l'incertitude de mesure sur la base des données de validation.
- e. Elle permet de générer différents modèles d'étalonnage et possibilité de choisir le plus adéquat pour calculer, par prédiction inverse, la concentration en retour.

II. 4. 6. Etapes de validation analytique basée sur le concept de l'erreur totale

D'un point de vue pratique, cette approche de validation peut se résumer aux étapes suivantes :

1. Réalisation des expériences sur deux gammes :
 - i. Une gamme de **Standards d'étalonnage** (Echantillons de concentrations connues)

L'étalonnage c'est le procédé par lequel un instrument ou un appareil de mesure est testé afin de déterminer sa sensibilité envers un analyte présent dans la solution étalon.

- ii. Une gamme de **Standards de Validation** (Echantillons reconstitués dans la matrice).
2. Alignement des observations, (si pour un niveau de concentration, les quantités introduites ne sont pas identiques pour toutes les séries).
3. Sélection des limites d'acceptabilité en fonction des contraintes du secteur d'activité.
4. Choix du modèle adéquat après génération de plusieurs modèles d'étalonnage.
5. Calcul des concentrations en retour à partir du modèle sélectionné par prédiction inverse.
6. Calcul de justesse à chaque niveau de concentration.
7. Calcul de la fidélité à chaque niveau de concentration.
8. Calcul des intervalles de tolérance bilatéraux pour chaque niveau de concentration.
9. Etablissement de profil d'exactitude ou d'incertitude.

II. 4. 7. Critères de validation basée sur le profil d'exactitude et la notion de l'erreur totale

II. 4. 7. 1. Spécificité

Une procédure d'analyse est dite « spécifique » lorsqu'elle permet de garantir que le signal mesure provient seulement de la substance à analyser ou qu'elle permet de mesurer quantitativement un paramètre physicochimique ou un groupement fonctionnel d'une ou de plusieurs substances dans l'échantillon. Le critère de spécificité sont plutôt qualitatifs et ne pourront pas vraiment être calculés. En outre, il est assez évident qu'ils sont à l'origine d'un manque de justesse et participeront quantitativement à ce qu'on appelle globalement l'erreur de mesure ou erreur totale. Il est facile de comprendre que la cause principale d'une « non-spécificité » est la présence d'interférences. En dehors d'une origine instrumentale, un nombre d'interférences sont dues à la présence d'autre constituant majoritaire dans l'échantillon : on parle alors d'effet de matrice.

Pratiquement les interférences ont deux conséquences néfastes. Soit, elles entraînent une surestimation de la concentration de l'échantillon, car la réponse est plus élevée que ce qu'elle devrait être. Soit, elles causent une sous-estimation de la concentration, car le signal est partiellement masqué. Dans les deux cas, elles occasionnent donc un biais de justesse (erreur systématique). Dans le cas d'un dosage dans une matrice qu'on ne maîtrise pas des composantes, la méthode graphique reste la meilleure solution pour démontrer l'absence d'interférences.

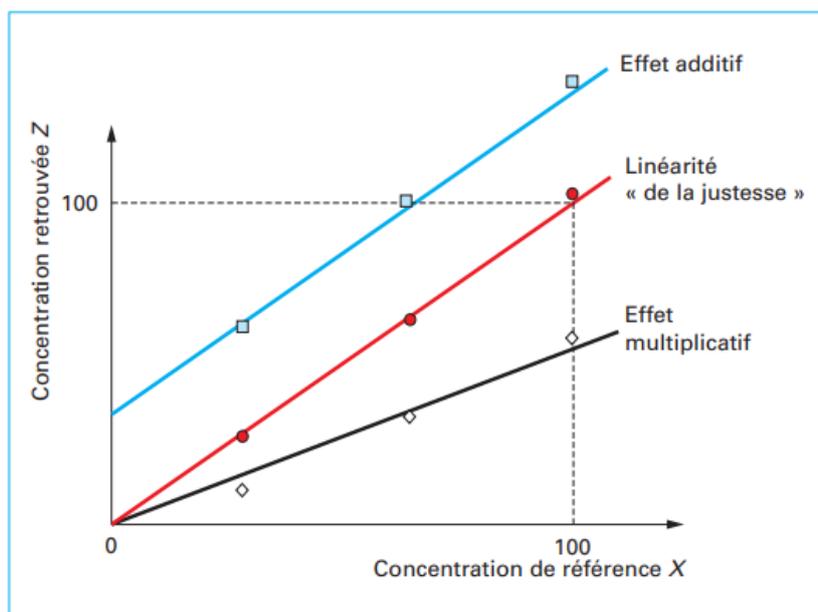


Figure 9: Représentation graphique de concentration introduction en fonction de concentration retrouvée, visualisant l'effet de matrice sous ces différents aspects, additifs et multiplicatifs

La figure illustre un exemple de cette droite de justesse selon trois situations hypothétiques :

- Les cercles pleins produisent une droite confondue avec la première bissectrice ; la spécificité est parfaite.
- Les carrés illustrent un décalage systématique des concentrations retrouvées ; on parle d'effet additif.
- Les losanges illustrent une situation dans laquelle le biais est proportion à la concentration ; on parle d'effet multiplicatif. Soit X la valeur introduction et Z la concentration retrouvée par étalonnage inverse, ces trois droites correspondent aux équations suivantes :

- Absence d'effet : $Z = X$
- Effet multiplicatif : $Z = b X$
- Effet additif : $Z = a + X$ Mais, on peut aussi supposer qu'il existe des situations où ces effets se combinent :
- Combinaison des effets : $Z = a + b X$

II. 4. 7. 2. Analyse de la fonction de réponse

Cette étape est l'une des étapes les plus importantes du fait que la fiabilité des résultats de validation qui seront obtenus dépend du modèle de régression sélectionné. Une fois les expériences réalisées et les données collectées, il convient tout d'abord de déterminer sur la base de la gamme des standards d'étalonnage, la relation entre la réponse (signal ou réponse de l'instrument) Y et la quantité (concentration) X . Cette relation se caractérise à l'aide d'une

fonction \mathcal{F} qui doit être strictement monotone (strictement croissante ou décroissante) sur l'intervalle de dosage envisagé :

$$Y = \mathcal{F}(X) + \varepsilon$$

Où $\varepsilon \sim N(0, \sigma^2)$ est l'erreur associée à la fonction de réponse \mathcal{F} appelée communément erreur résiduelle. Différentes fonctions de réponses peuvent être sélectionnées lors de la validation de la méthode, dont on peut citer quelques exemples comme illustré le tableau ci-dessous :

Type	Equation	Paramètres
Droite passant par l'origine	$Y = bX$	B
Droite linéaire	$Y = a + bX$	a, b
Fonction quadratique	$Y = a + bX + cX^2$	a, b, c
Transformation logarithmique	$\text{Ln}(Y) = \alpha + \beta \text{Ln}(X)$	α, β
Transformation racine carré	$\sqrt{Y} = \delta + \gamma\sqrt{X}$	δ, γ

Tableau 1:Exemples de fonction de réponse

II. 4. 7. 3. Justesse et Fidélité [7]

- La **justesse** qui est parfois qualifiée d'erreur systématique et s'estime par un biais, $\delta = (Z - X)$ où Z est la moyenne des n mesures ;

La justesse peut être alors calculée à partir des données récoltées, sous diverses formes, comme un biais moyen absolu ou relatif. Nous préférons l'évaluer à l'aide du taux de récupération (ou recouvrement) moyen $R\%$, dans la mesure où les valeurs de référence sont obtenues par ajouts dosés. $R\%$ s'obtient en faisant le rapport entre la moyenne des concentrations retrouvées et la valeur de référence.

$$R\% = 100 \times \frac{Z}{X}$$

- La **fidélité** qui est un critère qui quantifie la dispersion des mesurages sans faire intervenir la valeur de référence, alors que la justesse caractérise un décalage par rapport à la valeur de référence. et s'évalue avec l'écart-type s_F .

De ces deux concepts découle un 3ème concept, l'**exactitude**, $(z - X)$, qui est plus avantageux que les deux concepts de base pris individuellement, puisqu'il combine fidélité et justesse (figure 10).

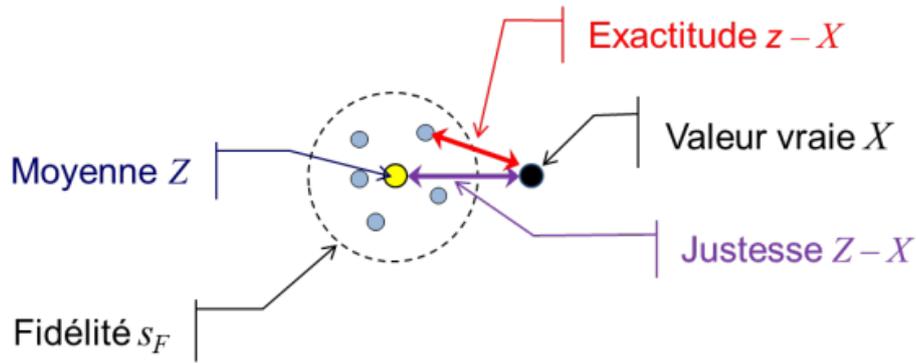


Figure 10: Schéma des concepts de fidélité, justesse, exactitude

II. 4. 7. 4. Intervalles de tolérance [7]

Intervalle de tolérance β (disque bleu, figure 11) c'est un intervalle qui évalue la dispersion probable des mesures. C'est un intervalle dans lequel on est capable de prédire qu'il se trouve en moyenne une proportion β connue de mesures possibles. Il nous intéresse car il caractérise une population et non pas une simple statistique, comme l'intervalle de confiance. Cet intervalle prend en compte la fidélité et la justesse.

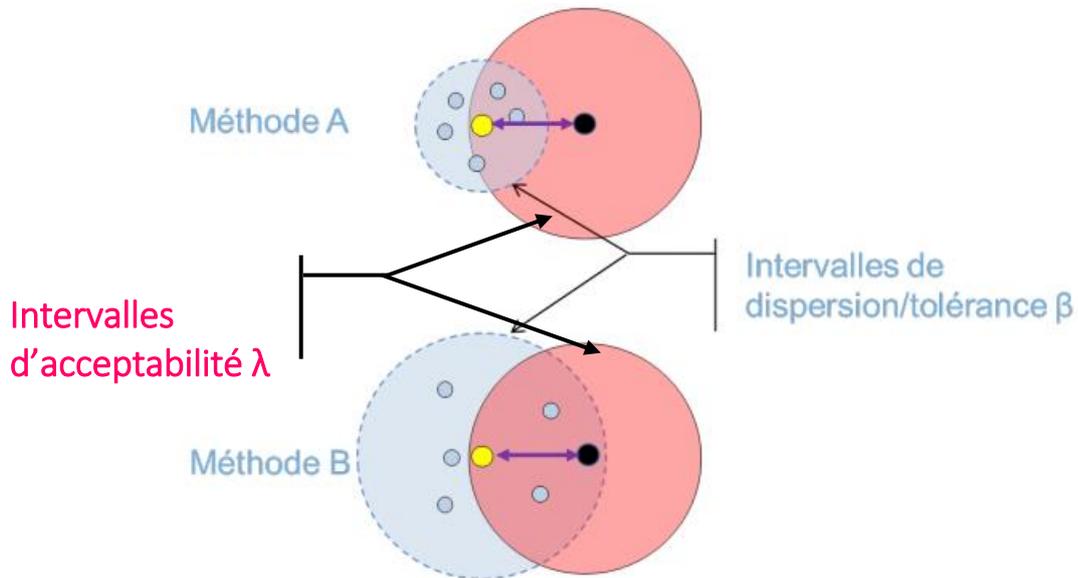


Figure 11: Limite d'acceptabilité et intervalle de dispersion, ou tolérance β

On conclut que **la méthode est valide quand l'intervalle de tolérance β est entièrement contenu dans la zone d'acceptabilité, définie par $\pm\lambda$** . C'est le cas de la méthode A, après avoir apporté une correction sur la justesse (figure 11). Quand l'intervalle de tolérance sort de l'intervalle

d'acceptabilité, on dit que la méthode ne produit plus assez de résultats acceptables et elle est par conséquent non valide. C'est ce qui se passe avec la méthode B, même si on corrige sa justesse.

$$E_{z,\sigma_x}\{P[|X - Z| < \lambda]\} \geq \beta$$

Selon Mee, les intervalles de tolérance doit être de la forme suivante :

$$Z \pm K\sigma_{FI}$$

Ces intervalles peuvent aussi être exprimés en terme relative :

$$\delta(\%) \pm KCV_{FI}$$

II. 4. 7. 5. Construction du Profil d'exactitude

- **À reporter sur l'axe horizontal**

1) Les valeurs de référence moyennes.

- **À reporter sur l'axe vertical**

2) Les limites de tolérance basses relatives ;

3) Les limites de tolérance hautes relatives ;

4) Les taux de recouvrement moyens ;

5) Les limites d'acceptabilité basses relatives ;

6) Les limites d'acceptabilité hautes relatives.

En itérant cette démarche pour des échantillons ayant différentes valeurs de référence, on obtient un **profil d'exactitude**.

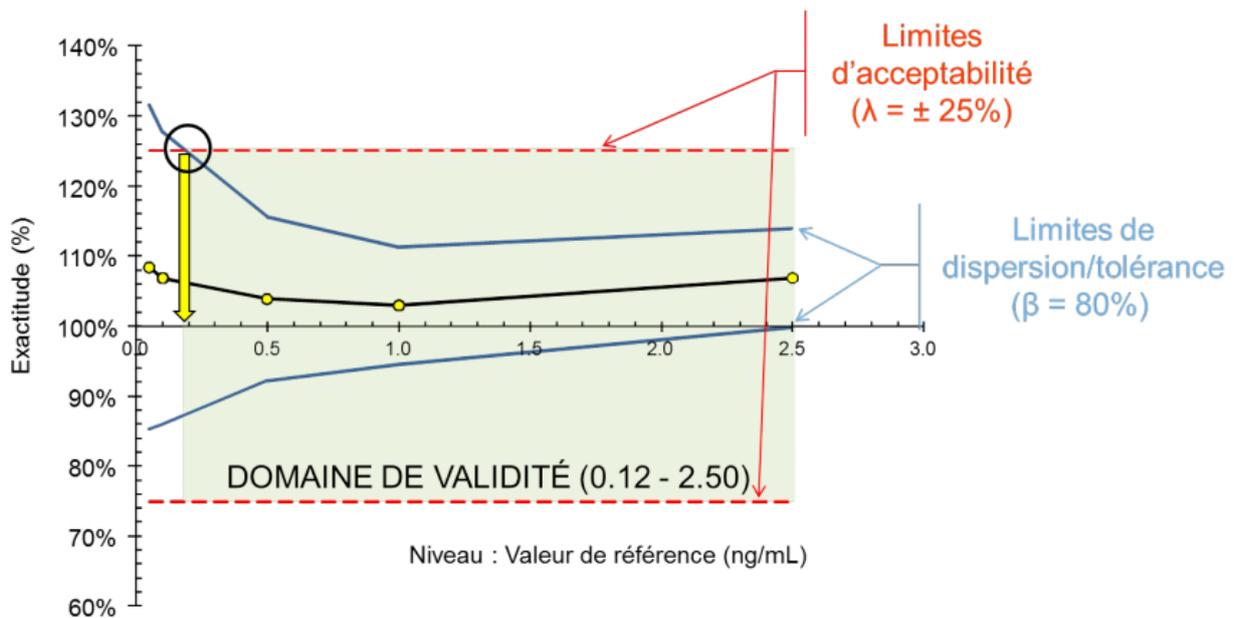


Figure 12: Profil d'exactitude de la caféine dans le plasma

II. 4. 7. 6. Les limites de détection et de quantification

II. 4. 7. 6. 1. Limite de détection

La limite de détection d'une procédure d'analyse est la plus petite quantité de l'analyte dans un échantillon pouvant être détectée, mais non quantifiée comme une valeur exacte dans les conditions expérimentales décrites de la procédure.

II. 4. 7. 6. 2. Limite de quantification

C'est la plus petite quantité de l'analyte dans un échantillon pouvant être dosée dans les conditions expérimentales décrites, avec une exactitude définie.

La relation liée la limite de détection à la limite de quantification est la suivante :

$$LQ = \frac{100}{30} \times LD = 3.33 \times LD$$

II. 4. 7. 6. 3. Calcul des deux limites LD et LQ

Selon la norme XP-T90 le calcul des limites de quantification et de détection est établi comme suit :

$$y_{LD} = a_0 + 3S_{a_0} = a_0 + a_1 \times x_{LD}$$

Donc la valeur de la limite de détection est :

$$x_{LD} = \frac{3 \times S_{a_0}}{a_1}$$

$$\text{Et } x_{LQ} = \frac{10 \times S_{a0}}{a_1}$$

MCours.com