

## SOMMAIRE

INTRODUCTION.....	1
<b><u>CHAPITRE I :</u></b>	
PRESENTATION DU LABORATOIRE.....	2
<b><u>CHAPITRE II :</u></b>	
GENERALITES.....	6
<b>I - LA QUALITE.....</b>	<b>7</b>
<b>I.1- DEFINITION.....</b>	<b>7</b>
<b>I.2- LA QUALITE D UNE ANALYSE FOURNIE PAR UNE LABORATOIRE.....</b>	<b>7</b>
<b>I.3- LES PRINCIPES DE LA QUALITE.....</b>	<b>8</b>
<b>II - ASSURANCE QUALITE.....</b>	<b>8</b>
<b>III - ACCREDITATION DES LABORATOIRES. ....</b>	<b>9</b>
<b>III.1- DEFINITION .....</b>	<b>9</b>
<b>III.2- LA NORME ISO 17025.....</b>	<b>9</b>
<b>VI - METROLOGIE.....</b>	<b>9</b>
<b><u>CHAPITRE III :</u></b>	
SUPPORT ET PROCEDURE GENERALE DE L'ESTIMATION DE L'INCERTITUDE.....	11
<b>I- OBJET.....</b>	<b>12</b>
<b>II- DOMAINE D 'APPLICATION.....</b>	<b>12</b>
<b>III- DOCUMENTS ET REFERENCES NORMATIVES.....</b>	<b>12</b>
<b>IV- RESPONSABILITE.....</b>	<b>12</b>
<b>V - GENERALITE.....</b>	<b>12</b>
<b>V.1- DEFINITIONS.....</b>	<b>12</b>
<b>V.2 -TERMES STATISTIQUES.....</b>	<b>14</b>
<b>V.3 - LOI NORMALE .....</b>	<b>14</b>
<b>V.4 - LES TESTS.....</b>	<b>16</b>
<b>VI - TERMINOLOGIES DES INCERTITUDES .....</b>	<b>18</b>
<b>VII - CALCUL D'INCERTITUDE LIE AUX METHODES D'ANALYSES.....</b>	<b>19</b>



**CHAPITRE IV :**

<b>PROCEDURES SPECIFIQUES DE L'ESTIMATION DE L'INCERTITUDE DU BPL PAR L AUTO ANALYSEUR</b>	
.....	23
<b>I- DOSAGE DU BPL PAR AUTO ANALYSEUR</b> .....	24
<b>II- EVALUATION DES INCERTITUDES TYPES</b> .....	27
<b>II.1- INCERTITUDE TYPE B</b> .....	27
<b>II.1.1 LA BALANCE</b> .....	27
<b>II.1.2 LA VERRERIE</b> .....	27
<b>II.1.3 L AUTO ANALYSEUR</b> .....	28
<b>II.2-INCERTITUDE TYPE A</b> .....	28
<b>II.3- INCERTITUDE COMPOSE</b> .....	29
<b>II.4- INCERTITUDE ELARGIE</b> .....	29
<b>CONCLUSION</b> .....	33



# INTRODUCTION

Ce travail se situe dans le cadre de la mise en place d'une procédure analytique correcte avec une précision acceptable, et permet de répondre à l'une des exigences de la nouvelle norme de l'accréditation des laboratoires iso 17025. Cette dernière permet d'évaluer les compétences techniques des laboratoires quand il s'agit d'effectuer des types particuliers d'analyse, de mesure et d'étalonnage. Elle représente en outre une reconnaissance formelle accordée aux laboratoires compétents, ce qui permet aux consommateurs de trouver et de choisir des services fiables d'analyse et d'étalonnage qui répondent à leurs besoins.

La mesure de l'incertitude est un critère très important pour maintenir cette accréditation.

Ce rapport comporte dans un premier temps une partie concernant la présentation du laboratoire, d'autre part une partie bibliographique contenant des définitions de la qualité, l'accréditation des laboratoires et de la norme iso 17025, ensuite dans un troisième chapitre qui se veut représentatif du support et de la procédure générale du calcul d'incertitude.

J'essaierai, après, dans un quatrième chapitre d'élaborer la procédure spécifique de l'estimation de l'incertitude pour la méthode d'analyse, à savoir le BPL par auto analyseur.



# chapitre I

## **PRESENTATION DU LABORATOIRE**

## **I - INTRODUCTION:**

Les exploitations minières de Khouribga disposent de deux laboratoires pour le contrôle de qualité du phosphate prélevé par les exploitants aux différents stades de la production.

Ces laboratoires sont rattachés aux services méthodes et planifications de la division traitement.

Le laboratoire de Khouribga construit en 1971 et situé près de l'ancienne usine de séchage de Khouribga.

Le laboratoire de Oued-Zem situé près de l'ancienne laverie UZ a été opérationnel en 1961. Il reçoit des échantillons des unités du traitement de la laverie UD, du parc de stockage EL WAFI, du complexe de Oued Zem et du service d'exploitation de Sidi Daoui.

Les échantillons des unités de traitement de BNI-DIR et des services d'exploitation de Merah El Arech et Sidi Chennane y sont analysés.

Les laboratoires effectuent le contrôle qualité de tous les produits sur l'ensemble du circuit de production depuis la mine jusqu'au produit fini livré aux clients.

## **II - DESCRIPTION :**

Le laboratoire des analyses chimiques de Oued-Zem, groupe OCP, est constitué généralement de 6 salles qui sont principales, une cave et deux magazines.

### **II.1 : Salle de préparation :**

Les analyses chimiques s'effectuent de quelque gramme de poudre sèche, à cette raison, les échantillons reçus doivent être préparés avant ces analyses.

Les échantillons sont reçus dans des sacs en toile portant plusieurs indications, telles que l'origine ou bien le lieu de prélèvement, la date, le code, la qualité et l'analyse désirée, ces échantillons vont subir les opérations suivantes : le criblage, le quartage, l'étuvage, le broyage, le tamisage et la mise en capsule.

### **II.1- Salle d'attaque :**

C'est là où se fait l'attaque d'apatite, soit avec l'acide chlorhydrique, soit avec l'acide perchlorique pour solubiliser le phosphate. Notons dans certains essais, on n'utilise jamais l'acide perchlorique ( $\text{HClO}_4$ ) pour qu'il n'y ait pas d'explosion au cours de calcination, tel que l'essai de la silice.

### **II.2 -SALLE DE BALANCE :**

C'est la salle où on fait peser les échantillons avec des balances de précision qui sont certifiées, notons aussi la présence de plusieurs dessiccateurs pour le refroidissement des échantillons.

### **II.3 -SALLE D'ABSORPTION ATOMIQUE :**

L'absorption de lumière par les atomes fournit un puissant instrument analytique à la fois pour l'analyse quantitative et qualitative. La spectroscopie d'absorption atomique (SAA) est basée sur le principe que les atomes libres peuvent absorber la lumière d'une certaine longueur d'ondes. L'absorption de chaque élément est spécifique, aucun autre élément n'absorbe sa longueur d'ondes. La SAA est une méthode basée sur un élément unique, utilisée pour reconstituer l'analyse des métaux d'échantillons biologiques, métallurgiques, pharmaceutiques et atmosphériques par exemple. La détermination spectroscopique d'espèces atomiques peut seulement être réalisée à partir d'un échantillon à l'état gazeux, dans lequel les atomes individuels comme l'Ag, l'Al, l'Au, le Fe et le Mg sont nettement séparés les uns des autres.

### **II.4 -Salle des analyses :**

Ces salles occupent un grand espace au niveau du laboratoire : l'une d'auto-analyseur, pour la mesure du BPL, l'autre de la spectrométrie pour le dosage des éléments de traces et une autre pour les analyses courantes.

Généralement les différentes activités courantes au niveau de ces salles sont regroupées dans le tableau suivant :

Tableau 1 : Les différentes analyses effectuées au laboratoire avec la méthode utilisé

Poste	Analyse	La méthode utilisée
	$P_2O_5$	Auto-analyseur : (Technicon)
	$CO_2$	Calcimètre de BERNARD

Phosphate	Eléments de traces : Cd, MgO, Feral, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ....	Spectromètre d'absorption atomique.
	SiO <sub>2</sub>  SO <sub>3</sub>	Gravimétrie.
	Fluor	Electrode spécifique.
	Calcium	Complexométrie par EGTA.
	Humidité	Dessiccateur IR.

# chapitre II

## GENERALITES

# DEFINITION DE LA QUALITE ACCREDITATION DES LABORATOIRES NORME ISO 17025 METROLOGIE

### **I -LA QUALITE :**

#### **I.1- Définition :**

Selon l'iso 8402 :

Ensemble des caractéristiques d'une entité qui lui confèrent l'aptitude à satisfaire des besoins exprimés ou implicites.

Une entité : ce qui peut être décrit et considéré individuellement. Il peut être une activité ou un processus, un produit, un organisme, un système, une personne ou une combinaison de l'ensemble de ces points.

#### **I.2- la qualité d'une analyse fournie par un laboratoire :**

La qualité présente donc plusieurs niveaux de qualité d'une analyse :

**Qualité métrologique :**

Un besoin classique est que les mesures soient justes, c'est-à-dire, qu'elles fournissent une valeur qui reflète correctement le vrai contenu de l'échantillon.

**Qualité technique :**

Une fois les analyses sont faites des décisions doivent être prises, il faut donc que la fidélité de la méthode soit suffisante pour justifier ces décisions.

**Qualité commerciale :**

Ce besoin explicite se traduit par une exigence de rapidité dans l'envoi du résultat et par une recherche de prestations au coût le plus faible possible.

**Qualité d'usage social :**

Ce dernier besoin est apparu à la suite de considérations toxicologiques. Ainsi, on peut préférer utiliser une technique analytique qui ne présentera pas d'innocuité pour l'utilisateur ou pour l'environnement.

Finalement, la qualité d'une analyse, comme la qualité de n'importe quel produit, ne se définit pas dans l'absolu, elle correspond à une valeur d'usage.

Ainsi pour certains demandeurs, un résultat d'analyse sera de qualité quand il permettra de prendre une décision avec un risque d'erreur correctement connu, mais c'est lorsqu'il sera fourni en un temps très bref.

**I.3- les principes de la qualité :**

- la recherche permanente de la satisfaction du client
- toutes les activités de l'entreprise sont concernées par la qualité
- l'engagement de la direction et de l'encadrement
- l'adhésion et la participation de tout le personnel
- le traitement méthodique des dysfonctionnements.

**II- ASSURANTE QUALITE : « Confiance des clients »**

**II.1-Définition :**

Selon l'iso 8402,

Ensemble des activités préétablies et systématiques mises en œuvre dans le cadre du système qualité et démontrées en tant que de besoin, pour donner la confiance appropriée en ce qu'une entité satisfera aux exigences pour la qualité.

**II.2- Principes de mise en œuvre :**

La réussite d'un projet d'assurance qualité au sein d'une entreprise se base sur les principes suivants:

- Ecrire ce qu'on doit faire
- Définir qui doit le faire et comment, avec qui ?
- Faire ce qui est écrit
- Saisir et corriger les écarts entre ce qui doit être fait et ce qui est fait
- Evaluer périodiquement le système pour assurer les corrections de dérives éventuelles
- Garder trace de l'ensemble selon les besoins d'historiques
- Transmettre et demander l'application de ces règles à ses fournisseurs

### III - ACCREDITATION DES LABORATOIRES :

#### III.1- Définition :

L'accréditation des laboratoires d'essais et d'étalonnages consiste à reconnaître formellement après évaluation qu'un laboratoire est compétant pour effectuer des prestations d'essais ou d'étalonnages déterminés.

L'accréditation vise à créer un environnement technique homogène caractérisé par la circulation de produits de qualité et contribue considérablement à la compétitivité des entreprises par une meilleure reconnaissance de leurs produits au plan international.

#### III.2- La norme ISO 17025 :

**ISO 17025** : Reconnaissance de la compétence technique du système qualité pour une liste d'analyses définies et à en assurer correctement les prestations.

Iso 17025 : 1999 cette norme traitant de la compétence technique des laboratoires pour effectuer des essais et des étalonnages spécifiques et des organismes assurant l'accréditation des laboratoires dans le monde entier en fait le noyau central des exigences requises pour l'accréditation des laboratoires.

### VI - METROLOGIE :

#### VI.1- Définition :

La métrologie embarrasse tous les aspects aussi bien théoriques que pratiques se rapportant aux mesurages, quelle que soit l'incertitude de ceux –ci dans tous les domaines de la science et e la technologie.

## VI.2- La métrologie science et technique des mesures :

La métrologie au sens plus large, est l'étude des mesures et des techniques qui en assurent l'exactitude et la fidélité (exactitude : un résultat juste dans les limites d'incertitude déterminée – fiabilité des mesures pour éviter les erreurs).

Ce sont les mesures qui fournissent à l'homme des informations quantitatives sur le monde matériel qui l'entoure et par conséquent sur les règles qui ordonnent la nature.

Pour assurer une bonne gestion du parc d'instruments de mesure, c'est-à-dire raccordement des équipements de mesure aux étalons de référence, l'entreprise doit mettre en place un système de métrologie adapté à ses besoins.

Donc le rôle de la fonction métrologique consiste à maîtriser l'aptitude à l'emploi de tous les moyens de mesure utilisés dans l'entreprise et à la donner l'assurance.

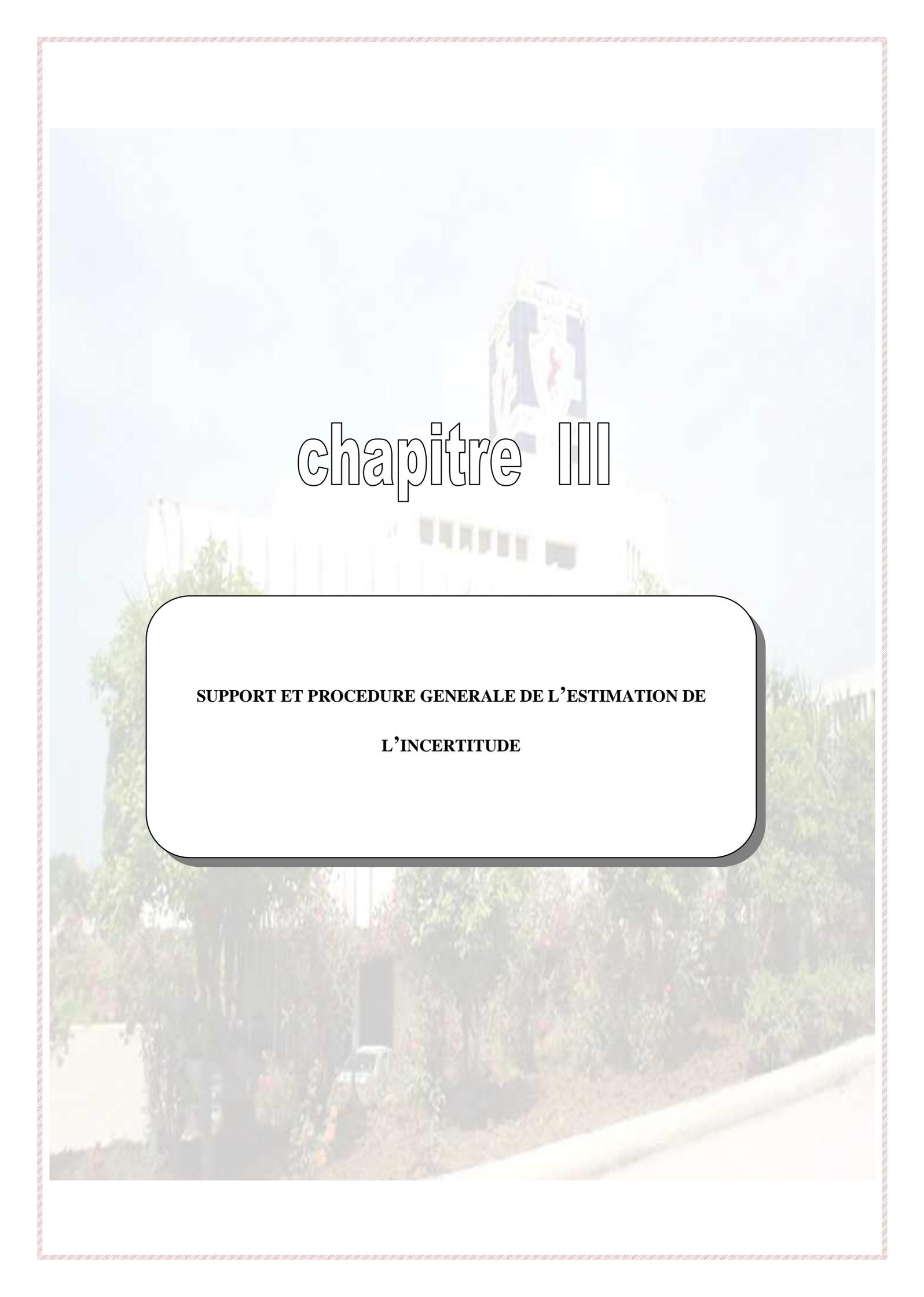
## VI.3- Métrologie qualité

La métrologie est une composante, essentielle de la qualité, elle constitue l'un de ces trois piliers (normalisation certification, métrologie).

**L'amélioration de la qualité que ce soit des produits ou des processus est devenue une préoccupation majeure des entreprises industrielles.**

Relever ce défi, impose aux entreprises de mieux maîtriser les instruments de mesure qu'elles utilisent, tout erreur de mesurage dans la conception ou dans la fabrication d'un produit peut avoir des conséquences désastreuses pour l'entreprise.



The background of the slide is a faded photograph of a large, light-colored building with a prominent clock tower. In the foreground, there is a road and a dense line of green bushes and trees. The entire image is framed by a thin, decorative border with a repeating pattern.

# chapitre III

**SUPPORT ET PROCEDURE GENERALE DE L'ESTIMATION DE  
L'INCERTITUDE**

## **I- OBJET :**

Cette procédure décrit la méthodologie d'estimation des incertitudes des méthodes d'analyses des phosphates.

## **II- DOMAINE D'APPLICATION :**

La procédure d'estimation de l'incertitude s'applique à toutes les méthodes d'analyses réalisées aux laboratoires.

## **III- DOCUMENTS ET REFERENCES NORMATIVES :**

- NF ENV13005 : Guide pour l'expression de l'incertitude de mesure.
- Guide Eurachem / citac. Quantifier l'incertitude dans les mesures analytiques.
- Guide méthodologique pour l'estimation des incertitudes en analyse chimique.
- X06-067 : lignes directrices relatives à l'utilisation d'estimation de la répétabilité, de la reproductibilité et de la justesse dans l'évaluation de l'incertitude de mesure.
- LPEE.LNM : Initiation au calcul des incertitudes.

## **IV- RESPONSABILITE :**

- Le responsable qualité.
- Le responsable technique.
- Le correspondant qualité.
- Le correspondant métrologie.

## **V- GENERALITE :**

### **V.1- DEFINITIONS :**

- ↪ **Mesurande :** grandeur particulière soumise à un mesurage.
- ↪ **Incertitude (de mesure) :** paramètre associé au résultat d'un mesurage, qui caractérise la dispersion des valeurs que l'on pourrait raisonnablement attribuer au mesurande.
- ↪ **Incertitude type  $\mu(x_i)$  :** incertitude du résultat  $x_i$  d'une mesure exprimée sous forme d'un écart-type.
- ↪ **Incertitude type composée  $\mu_c(y)$  :** l'incertitude type composée du résultat  $y$  d'une mesure lorsque l'on obtient le résultat à partir des valeurs de plusieurs autres grandeurs égale à la racine carrée positive d'une somme de termes, les termes étant les variances

ou les covariances de ces autres grandeurs pondérées selon la façon dont varie le résultat de la mesure en fonction de ces grandeurs.

- ↪ **Incertitude élargie  $\mu$**  : grandeur définissant un intervalle autour du résultat d'une mesure, supposé comprendre une part importante de la distribution des valeurs qui pourraient raisonnablement être attribuées au mesurande.
- ↪ **Facteur d'élargissement** : facteur numérique utilisé comme multiplicateur de l'incertitude type composée dans le but d'obtenir une incertitude élargie.
- ↪ **Evaluation de type A** (de l'incertitude) : méthode d'évaluation de l'incertitude par l'analyse statistique de séries d'observations.
- ↪ **Evaluation de type B** (de l'incertitude) : méthode d'évaluation de l'incertitude par des moyens différents de l'analyse statistique de séries d'observations.
- ↪ **Erreur de fidélité** : Etroitesse de l'accord entre les résultats d'essais, d'analyses indépendantes obtenus sous des conditions prescrites (répétabilité ou reproductibilité).
- Erreur de justesse** : Etroitesse de l'accord entre la valeur moyenne obtenue à partir de série de résultats de mesure et une valeur de référence acceptée (étalon).
- ↪ **Mesurage direct** : méthode de mesure dans laquelle la valeur d'une grandeur à mesurer est obtenue directement par un instrument de mesure, ou un matériel d'essais ou d'analyses.
- ↪ **Mesurage indirect** : méthode de mesure dans laquelle la valeur de la grandeur à mesurer est déterminée directement à partir de la mesure de plusieurs paramètres.
- ↪ **Répétabilité** : Etroitesse de l'accord entre les résultats des mesurages successif du même mesurande, mesurages effectués dans la totalité des même conditions de mesure.
- ↪ **Reproductibilité** : Etroitesse de l'accord entre les résultats des mesurages du même mesurande, mesurages effectués en faisant varier les conditions de mesures.
- ↪ **Ecart-type de répétabilité** : c'est un paramètre de la dispersion de la distribution des résultats d'essais obtenus dans des conditions de répétabilité.
- ↪ **Ecart-type de reproductibilité** : c'est un paramètre de la dispersion de la distribution des résultats d'essais obtenus dans des conditions de reproductibilité.

## V.2- Termes statistiques :

↪ **Moyenne arithmétique m:** Valeur de la moyenne arithmétique d'un échantillon de n résultat,

$$m = \frac{1}{n} * \sum_{i=1}^n X_i$$

↪ **Ecart-type de l'échantillon S:** Une estimation de l'écart-type de la population issu d'un échantillon de n résultats.

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

↪ **Ecart-type de la moyenne S<sub>x</sub>:** l'écart-type de la moyenne m de n valeur prises dans une population est donné par:  $S_x = S/\sqrt{n}$ . les termes « erreur type » et « erreur type de la moyenne » ont aussi été employés pour décrire la même grandeur.

## V.3- La loi normale:

Cette loi occupe une masse privilégiée en calcul statistique

Soit X une variable continue, on définit  $\forall X \in \mathbb{R}$

$$P(X) = (1 / \sigma \sqrt{2\pi}) \exp(-X^2 / 2\sigma^2)$$

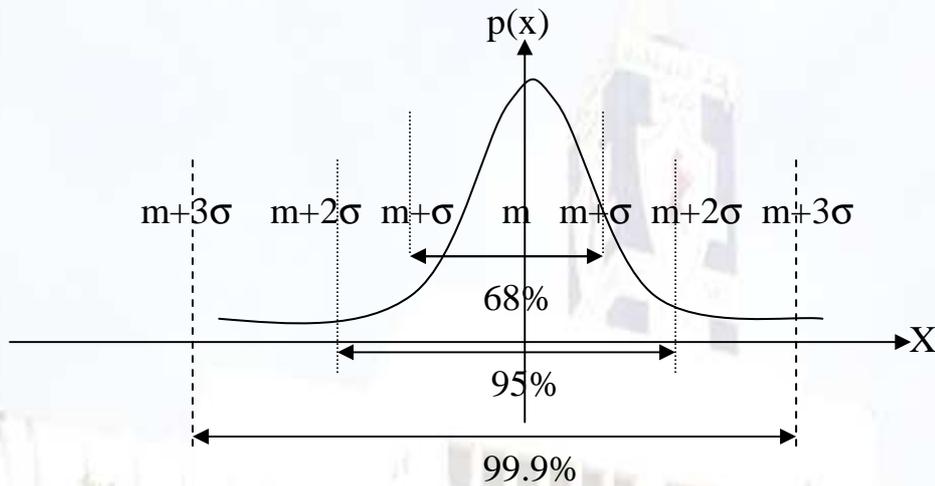
Avec :

**m : est la valeur moyenne**

**σ : l'écart-type.**

Pour	$x = 0$	$p(x) = (1 / \sigma \sqrt{2\pi}) \exp(-m^2 / 2\sigma^2)$
	$x = \pm \infty$	$p(x) = 0$
	$x = m$	$p(x) = 1 / \sigma \sqrt{2\pi}$

d'où



$$\text{Prob} ( m - \sigma \leq x \leq m + \sigma ) = \text{Prob} ( -1 \leq T \leq 1 ) \quad \text{avec } T = (x - m) / \sigma$$
$$= 2 * \text{prob} ( 0 \leq T \leq 1 )$$

$$\text{Prob} ( m - \sigma \leq x \leq m + \sigma ) = 2 * 0.3413 = 0.6826$$

$$\Rightarrow 1 - \alpha \approx 68\% \text{ (niveau de confiance)}$$

donc il y a la précision mais il n'y a pas de confiance.

$$\text{Prob} ( m - 2\sigma \leq x \leq m + 2\sigma ) = 0.9544 \approx 0.95$$

$$\Rightarrow 1 - \alpha \approx 95\% \text{ (niveau de confiance)}$$

donc il y a la précision et la confiance.

$$\text{Prob} ( m - 3\sigma \leq x \leq m + 3\sigma ) = 0.9974 \approx 0.99$$

$$\Rightarrow 1 - \alpha \approx 99\% \text{ (niveau de confiance)}$$

donc il n'y a pas de précision, mais plus de confiance.

Le risque d'erreur  $\alpha$  le plus utilisé dans l'industrie est  $\alpha = 5\%$  (normalement  $\alpha$  doit être compris entre 0 et 10%).

## V.4- les tests :

### Recherches des données suspectes et aberrantes :

Afin de rechercher les valeurs suspectes et aberrantes dans une série statistique de mesure, on procède comme suit :

- a. Si la statistique du test est inférieure ou égale à la valeur critique relative à 5%, la valeur enregistrée est acceptée comme correcte.
- b. Si la statistique du test est supérieure à la valeur critique relative à 5% et inférieure ou égale à la valeur critique relative à 1%, la valeur enregistrée est dite suspecte et affectée d'un simple astérisque, et entre dans les calculs.
- c. Si la statistique du test est supérieure à la valeur critique relative à 1%, la valeur enregistrée est statistiquement aberrante et signalée par un double astérisque.

Dans la pratique, la recherche des données aberrantes s'effectue selon l'ordre suivant :

- ✓ Recherche dans les variances aberrantes : Test de Cochran.
- ✓ Recherche dans les moyennes aberrantes : Test de Grubbs
- ✓ Recherche dans les résultats aberrantes : Test de Grubbs.

### V.4.1- Recherche d'une variance suspecte ou aberrante:

#### "Test de Cochran"

Le test de Cochran permet d'identifier une ou des variances suspectes ou aberrantes dont la valeur est exceptionnellement forte vis à vis des autres p variances (p : nombre de séries et n : nombre de résultats d'essais de la série) dont le critère de test est :

$$C = (S_{\max})^2 / \sum_{i=1}^p S_i^2 < C_{(\alpha, n, p)}$$

Où  $(S_{\max})^2$ : Variance maximale parmi les p variances.

$\sum_{i=1}^p S_i^2$  : La somme des variances des p séries.

La valeur C ainsi calculée est comparée à la valeur lue dans la table de Cochran pour la probabilité considérée.

- Si le facteur de C calculé est inférieur ou égal au facteur lu avec un risque  $\alpha$  de 5% alors la variance testée est considérée comme correcte.

- Dans le cas contraire, la variance est dite suspecte ou aberrante selon le seuil considéré ( $\alpha = 5\%$  ou  $1\%$ ) et les valeurs de la série incriminée doivent être alors testées.

Le test de Grubbs sera alors appliqué pour rechercher les moyennes "suspectes" ou "aberrantes".

#### **V.4.2- Recherche d'une moyenne suspecte ou aberrante:**

##### ***"Test de Grubbs"***

Ce test permet d'identifier une ou des série suspectes ou aberrantes dont la moyenne est exceptionnellement faible ou forte vis-à-vis des autres séries dont le critère de test est :

$$\left| X_i - X \right| / S_{xi} < G_{(\alpha,p)}$$

Où  $X_i$  : est la valeur moyenne de la série suspectée (moyenne max et/ou min).

$X$  : est la moyenne calculée total des N valeurs (moyenne des moyennes).

$S_{xi}$  : est l'écart-type déterminé sur les p moyenne  $X_i$ .

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 considérée (5% ou 1%) et les valeurs de la série incriminée doivent être alors testées. Le test de Grubbs sur les résultats individuels sera alors appliqué pour recherche les valeurs "suspectes" ou "aberrantes".

#### **V.4.3- Recherche des valeurs suspectes ou aberrantes:**

##### ***"Test de Grubbs"***

Ce test permet d'identifier un ou des résultats suspectes ou aberrantes dont la valeur est exceptionnellement faible ou forte vis à vis des autres résultats d'essais de la série.

On applique également le test de Grubbs sur les valeurs  $X_{ij}$  de la série incriminée:

$$\left| X_{ij} - X_i \right| / S_i < G_{(\alpha,p)}$$

Où  $X_{ij}$  : La valeur max ou min suspectée de la série incriminée.

$X_i$  : La moyenne de la série incriminée.

$S_i$ : L'écart-type déterminé sur les n valeurs de la série incriminée.

-Si le facteur de Grubbs calculé est inférieur ou égal au facteur lu dans la table

alors les résultats de la série incriminée sont homogènes, la série est alors, soit :

- Rejetée si elle est aberrante et est signalée par un double astérisque,- Gardée dans le traitement est dite suspecte et affectée d'un simple astérisque.

-Dans le cas contraire, la valeur est dite suspecte ou aberrante selon le seuil considérée (5% ou 1%) et la valeur sera alors rejetée.

#### **VI- TERMINOLOGIES DES INCERTITUDES :**

➤ **Incertitude de type A** : Issu de l'analyse statique expérimentale se basant sur l'écart-type de la répétabilité et de la reproductibilité: C'est une évaluation statistique qui correspond à l'écart-type expérimentale.

➤ **Incertitude de type B** : Toute autre cause d'erreur qui n'est pas de **type A**. Elle est reliée aux incertitudes des instruments de mesures, des étalons de référence, des indicateurs... etc. C'est une évaluation qui n'est pas expérimentale et elle est estimée par une grandeur ayant les caractéristiques d'un écart-type.

➤ **Incertitude composée** : C'est l'incertitude qui prend en compte les deux types d'évaluation des incertitudes-types (A ; B): Elle s'obtient différemment dans le cas d'un message direct ou d'un message indirect.

➤ **Incertitude élargie** : Laquelle est obtenue au moyen de la multiplication de l'incertitude composé par le coefficient d'élargissement K :

$$U = K U_c$$

#### **VII- CALCULE D'INCERTITUDE LIE AUX METHODES D'ANALYSES :**

##### **METHODOLOGIE :**

La méthodologie suivie est conforme aux recommandations de norme expérimentale (guide pour l'expression de l'incertitude de mesure) qui explicite la méthode générale de calcul de l'incertitude de mesure.

La méthode de calcul est composée des étapes suivantes :

- 1- Recensement des causes d'erreurs, dans le but de déterminer toutes les sources d'incertitudes et faire le bilan de ces incertitudes.
- 2- Détermination de la loi mathématique entre le mesurande et les sources d'incertitudes (mesure directe ou indirect).
- 3- Classer les sources d'erreur en incertitudes type A ou type B et estimer les valeurs de chacune des sources d'incertitude en termes de variance.

- 4- Combiner les variances entre elles par la loi mathématique pour obtenir l'incertitude type.
- 5- Multiplier l'incertitude type par le facteur d'élargissement pour obtenir l'incertitude élargie.

Les erreurs proviennent de l'ensemble des manipulations dont 5 éléments essentiels contribuent dans cette variation. On les désigne généralement par les « 5M », ces 5 causes fondamentales sont responsables de la dispersion. Les 5 M sont :

- Matériel.
- Main d'œuvre.
- Matière.
- Méthode.
- Milieu.

### **VII.1- Incertitude-type B :**

#### **VII.1.1- Incertitude-type due à l'utilisation d'un instrument étalonné :**

On connaît alors la valeur de l'incertitude d'étalonnage donnée par  $K=2$  (niveau de confiance à 95%). De plus, cette incertitude est égal à  $I_{ét}=K*U_B$  avec  $U_B$  équivalent à un écart-type, d'où :

$$U_B = I_{\text{étalonnage}} / K = I_{\text{ét}} / 2$$

#### **VII.1.2- Incertitude-type due à l'utilisation d'un instrument vérifié :**

Ou à la connaissance d'une erreur maximale tolérée (EMT) sur la mesure.

L'EMT représente le maximum d'erreur que l'on accepte, l'ensemble des valeurs (100%) mesurées lors de l'essai ou avec un instrument vérifié appartient à l'intervalle  $[X-EMT ; X+EMT]$  or 100% (99.7%) correspond à un intervalle de 3 écart-types, d'où :

$$U_B = EMT/3$$

### **VII.2- Incertitude type A :**

Les erreurs dues à la méthode d'analyse, au milieu ambiant et au personnel seront mises en évidence et estimées en répétant l'analyse sur un intervalle de temps important tout en appliquant le même mode opératoire et en changeant les opérateurs.

Les conditions de répétabilité et de reproductibilité seront prises en considération pour le calcul d'incertitudes lors du traitement statistique des résultats d'analyse dans les campagnes de mesures (erreur de fidélité et erreur de justesse).

L'incertitude caractérisant les erreurs de type A qu'on peut rencontrer lors de l'analyse correspond à l'écart-type estimé à partir des résultats d'analyses obtenus dans des conditions de reproductibilité :

$$(U_A)^2 = (S_R)^2$$

Avec  $S_R$  : Ecart-type de reproductibilité.

**VII.2.1- Estimation de l'écart-type de reproductibilité est donnée par :**

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

Où  $S_R$  : Ecart-type de reproductibilité caractérisant l'erreur total.

$S_r$  : Ecart-type de répétitivité caractérisant l'erreur intrinsèque.

$S_L$  : Ecart-type inter-séries caractérisant les erreurs dues au milieu ambiant.

**VII.2.2- Variance intra-série ou variance de répétabilité :**

Cette variance est définie comme suit:

$$(S_r)^2 = \frac{\sum_{i=1}^p ((n_i - 1) * (S_i)^2)}{\sum_{i=1}^p n_i - p}$$

Avec

$p$  : Nombre de série (ici  $p = 10$ )

$n_i$  : Nombre d'analyse répétées au sein d'une série  $i$  (ici  $n_i = 3$ ).

$N$  : Nombre total d'analyse  $N = \sum n_i$ .

$S_i^2$  : est l'écart-type d'une série  $i$  dont la forme :

$$S_i^2 = \left( \sum_{j=1}^{n_i} (X_{ij} - \bar{x}_i)^2 / (n_i - 1) \right)$$

### VII.2.3- Variance inter-séries :

La forme mathématique de cette variance est :

$$(S_L)^2 = ((S_d)^2 - (S_r)^2) / \bar{n}$$

Avec

$$(S_d)^2 = \left( \frac{1}{p-1} \right) * \sum_{i=1}^p n_i (\bar{x}_i - \bar{x})^2$$

$$\text{Et : } \bar{n} = \frac{1}{p-1} * \left( N - \sum_{i=1}^p \frac{n_i^2}{N} \right)$$

Avec

$\bar{x}_i$  : Moyenne des résultats d'analyses de la série i.

$\bar{x}$  : Moyenne de tous les résultats des analyses de toutes les séries.

### VII.3- Incertitude composée :

L'incertitude composée est donnée par la formule suivante :  $U_c = \sqrt{\left( S_R^2 + \sum_{i=1}^n U b_i^2 \right)}$

Donc :

$$U_c = \sqrt{\left( S_r^2 + S_L^2 + \sum_{i=1}^n U b_i^2 \right)}$$

### VII.4- Incertitude élargie:

L'incertitude élargie est donnée par la formule suivante avec un niveau de confiance de 95% (k=2).

$$U = 2 U_c$$

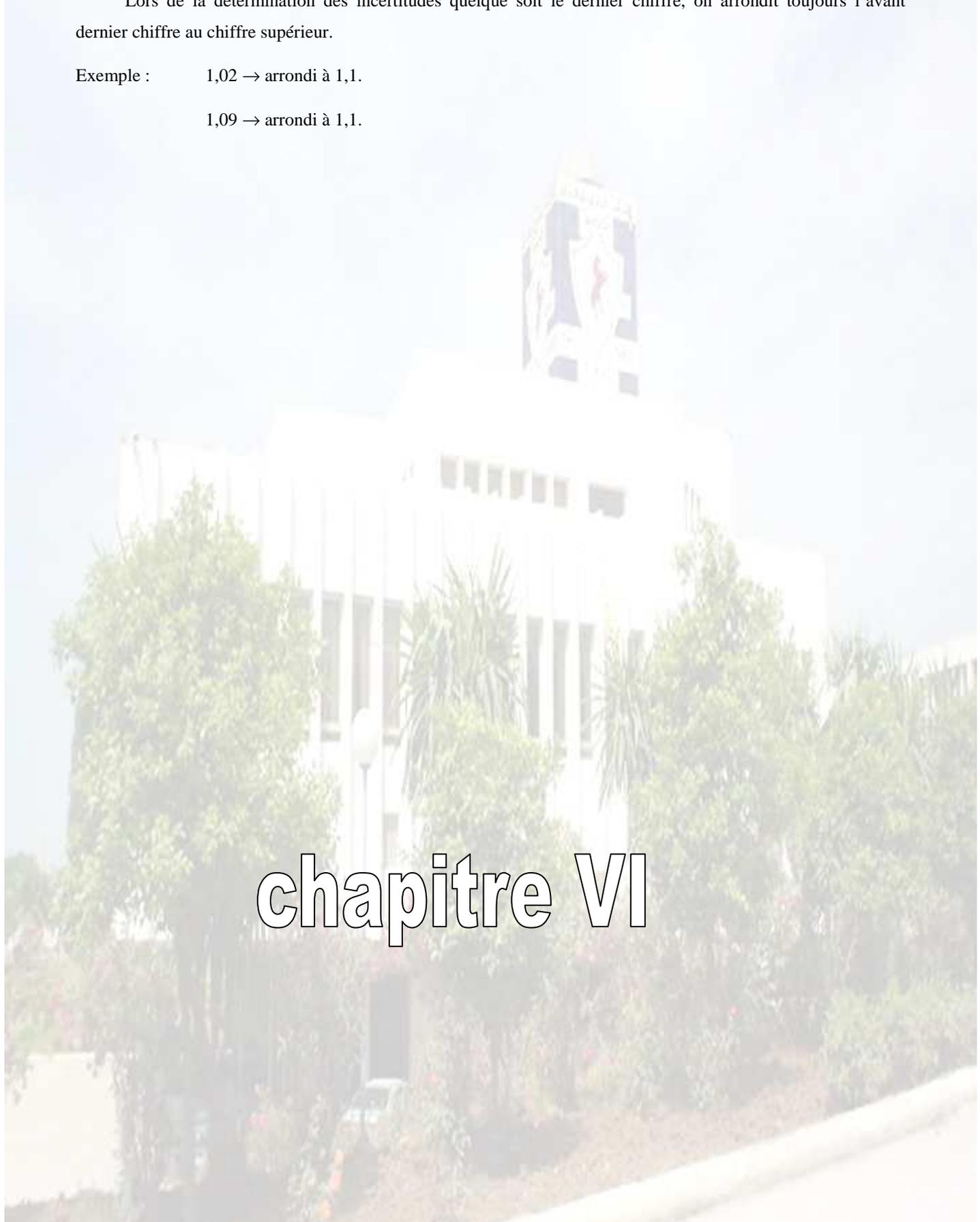
Note :

Lors de la détermination des incertitudes quelque soit le dernier chiffre, on arrondit toujours l'avant dernier chiffre au chiffre supérieur.

Exemple : 1,02 → arrondi à 1,1.

1,09 → arrondi à 1,1.

# chapitre VI



# PROCEDURES SPECIFIQUES DE L'ESTIMATION DE L'INCERTITUDE DU DOSAGE DE BPL PAR L'AUTO ANALYSEUR

## Objet :

Cette procédure a pour objet de détailler la méthodologie de calcul des incertitudes afin d'évaluer l'incertitude de mesure issue d'une analyse du BPL par l'auto analyseur.

## I- Dosage du BPL par l'auto analyseur

### I.1- principe :

Le principe de cette méthode repose sur la mise en solution de l'échantillon par attaque perchlorique ; formation d'un complexe entre les ions phosphorique, vanadiques et molybdiques ; ainsi que la détermination de la teneur de phosphate en BPL par spectrophotométrie d'absorption automatique à l'aide d'une auto analyseur.

La spectrophotométrie d'absorption automatique est une méthode analytique et quantitative fondée sur la loi de Beer Lambert, elle est fixée sur une longueur d'onde de 430 nm l'appareil donne directement le pourcentage du BPL contenant dans le phosphate.

**Loi de Beer Lambert :**

$$A_{\lambda} = -\log_{10} \frac{I}{I_0} = \varepsilon_{\lambda} \cdot \ell \cdot C.$$

- $I / I_0$  est la transmittance de la solution (sans unité).
- $A$  est l'absorbance ou densité optique à une longueur d'onde  $\lambda$  (sans unité).
- $\varepsilon$  est l'absorptivité molaire (*aussi appelé coefficient d'extinction molaire*), exprimée en  $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$ . Elle dépend de la longueur d'onde, la nature chimique de l'entité et la température.
- $\ell$  est la longueur du trajet optique dans la solution traversée, elle correspond à l'épaisseur de la cuve utilisée (en cm).
- $C$  est la concentration molaire de la solution (en  $mol \cdot L^{-1}$ ).

**Description de la technicon :**

La technicon se compose des éléments suivants :

- **Distributeurs des échantillons** : qui est sous forme d'un plateau contenant des Godets ou on met les solutions d'échantillons
- **Pompe proportionnant** : c'est où se préparent les solutions colorés en mélangeant automatiquement la solution de l'échantillon avec le réactif vanado molybdique et l'eau distillé
- **Bobine de délai** ou forme le complexe stable et colorés
- **Colorimètre** qui mesure la densité optique des solutions et envoie les résultats à l'enregistreur
- **Enregistreur** il donne le graphe qui indique directement le pourcentage en BPL

**I.2- Domaine d'application :**

Elle s'applique à la méthode d'analyse du BPL réalisée par l'auto analyseur.

**I.3- Réactifs**

- (1) – Acide nitrique  $HNO_3$ .
- (2) – Acide perchlorique  $HClO_4$
- (3) – Réactif vanado-molybdique préparé en mélangeant dans l'ordre et proportions égales les trois solutions suivantes :

- Solution A : 2000 ml d'une solution contenant un volume d'acide nitrique, et deux volumes d'eau distillée.

- Solution B : 5g de vanadate d'ammonium ( $\text{NH}_4\text{VO}_3$ ) dissous dans environ 500 ml d'eau distillée bouillante. On y ajoute 40 ml d'acide nitrique et on complète à 2000 ml avec de l'eau distillée après refroidissement.
  - Solution C : 100g de molybdate d'ammonium ( $(\text{NH}_4)_6\text{MO}_7\text{O}_{24}, 4\text{H}_2\text{O}$ ) dissous dans 1500 ml environ d'eau distillée chaude .Et on Complète à 2000ml avec de l'eau distillée après refroidissement.
- (4) – Solution mère ( $\text{SM}_0$ ) de BPL ( $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ) à 40g/l préparée à partir de phosphate mono potassique pur de titre connu, préalablement séché (2heure à  $105^\circ\text{C}$ ).

#### I.4- Préparation des échantillons :

Prise d'essai : Pour les phosphates minéraux, peser exactement 1 g finement broyé et séché dans une étuve réglée à  $105^\circ\text{C}$  pendant 2 heures.

##### Mise en solution :

- . Introduire la prise d'essai dans un bêcher de 250ml, mouiller avec quelques millilitres d'eau.
- Ajouter 15ml d'acide perchlorique.
- Couvrir d'un verre de montre.
- . Chauffer sur une plaque chauffante jusqu'à disparition des fumées blanches et clarification de la solution.
- Laisser refroidir. Rincer le verre de montre sur le bêcher et transvaser dans une fiole jaugée de 500 ml en rinçant soigneusement le bêcher avec de l'eau de robinet.
- Compléter au trait de jauge avec l'eau de robinet, homogénéiser et filtrer sur papier filtre plissé.
- Rejeter les premiers millilitres et recueillir le filtrat pour analyse.
- . Faire passer l'échantillon de contrôle interne.

##### Essai de Contrôle :

Elle est recommandée de vérifier la validité en effectuant la détermination du  $\text{P}_2\text{O}_5$ , dans les mêmes conditions que l'essai, sur l'échantillon de contrôle interne.

#### I.5- Mesure par technicon :

- . Mettre l'appareil en service, laisser chauffer au moins une heure.
- . Vérifier la figure de base sur l'eau distillée
- . Vérifier que les valeurs 0% et 100% des transmissions sont normales, faire régler si c'est nécessaire.
- . Faire passer dans l'appareil le réactif vanadomolybdique, régler l'indication 100% de transmission sur le réactif.
- . Remplir des godets avec la solution témoins à 70% puis d'autres par la solution témoins 75% et enfin 2 godets par celle de l'échantillon de contrôle à 69%.
- . Remplir les godets par la série des échantillons à analyser.
- . Lire directement la valeur de BPL sur l'enregistreur.

### **I.6- Préparation des étalons**

Dans des fioles jaugées de 500 ml, introduire à l'aide d'une burette de précision de 25 ml, graduée à 0.1ml, des quantités de réactifs, suivant le Tableau2 ci- dessous.

Tableau 2 : les étalons utilisés pour l'analyse du BPL

Témoins	T40	T60	T70	T75
SM <sub>0</sub> en ml	10,0	15,0	17,55	18,55
HClO <sub>4</sub> en ml	15	15	15	15
Concentration BPL (µg/ml)	800	1200	1400	1500
% BPL	40	60	70	75

## **II- Evaluation des incertitudes types :**

### **II.1- Incertitude de type B :**

#### **II.1.1- La Balance :**

$$U_e = \frac{\text{incertitude élargie (étalonnage)}}{2} = \frac{0.310^{-3}}{2} = 0.15 \cdot 10^{-3}$$

$U_R = \sigma$  =Reproductibilité : essais statistiques.

$$U_p = \text{précision} = \frac{\text{résolution}}{\sqrt{3}} = \frac{0.110^{-3}}{\sqrt{3}} = 5.77310^{-5}$$

$$U_{\text{balance}} = \sqrt{(U_b^2 + U_R^2 + U_p^2)}$$

## II.1.2- Verrerie:

**II.1.2.1- Température**: la verrerie classe A est borosilicaté :

$$U_T = \lambda(t_{\text{max}} - 20)$$

avec:  $t_{\text{max}} = 30 \text{ } ^\circ\text{C}$  ;

$$U_T = \lambda(30 - 20) = 10 \cdot \lambda = 10^{-4} \quad \lambda = 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1} \text{ pour le}$$

verre (coefficient de dilatation)

$$\lambda = 10 \cdot 10^{-6} = 10^{-5} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$$

## II.1.2.2- Précision :

$$U_{p(\text{fiolle}500\text{ml})} = \frac{0,25}{\sqrt{3}} = 0,1443$$

$$U_{(\text{fiolle } 500 \text{ ml})} = \sqrt{U_T^2 + U_{p\text{fiolle}}^2}$$

$$U_{\text{fiolle}500\text{ml}} = 0,157766$$

## II.1.3- Auto analyseur :

$U_{\text{autoanalyseur}}$  =Reproductibilité :

**Loi de propagation :**

$$f = \% \text{ BPL} = \frac{C_{\text{BPL}} * V * 100}{PE}$$

$$U_{\% \text{BPL}}^2 = \left(\frac{\partial f}{\partial PE}\right)^2 * U_{PE}^2 + \left(\frac{\partial f}{\partial V}\right)^2 * U_V^2 + \left(\frac{\partial f}{\partial C}\right)^2 * U_C^2$$

Avec :

$$\frac{\partial f}{\partial C} = \frac{V}{PE} * 100, \quad \frac{\partial f}{\partial V} = \frac{C}{PE} * 100, \quad \frac{\partial f}{\partial PE} = \frac{-(C * V)}{PE^2} * 100$$

$U_{PE}^2$ : Incertitude du balance

$U_V^2$  : Incertitude de la fiole

$U_C^2$ : Incertitude de l'autoanalyseur

## II.2- Incertitude de type A :

$$(U_A)^2 = (S_R)^2$$

Avec  $S_R$  : Ecart-type de reproductibilité

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

$S_r$  : Ecart-type de répétitivité.

$S_L$  : Ecart-type inter-séries caractérisant les erreurs dues au milieu ambiant.

$$(S_r)^2 = \frac{\sum_{i=1}^p ((n_i - 1) * (S_i)^2)}{\sum_{i=1}^p n_i - p}$$

Avec : p : Nombre de série (ici p = 10)

$n_i$  : Nombre d'analyse répétées au sein d'une série i (ici  $n_i = 3$ ).

N : Nombre total d'analyse  $N = \sum n_i$ .

$S_i^2$  : est l'écart-type d'une série i dont la forme

Variance inter-séries :

$$S_L^2 = \frac{S_d^2 - S_r^2}{n}$$

$$S_d^2 = \frac{SCE_d}{p-1} = \frac{\sum_{i=1}^p n_i (\overline{X_i} - \overline{X})^2}{p-1} \quad \text{et} \quad n = \frac{N - \sum_{i=1}^p \frac{n_i^2}{N}}{p-1}$$

## II.3- Incertitude composée :

$$U_C = \sqrt{S_r^2 + S_L^2 + U_{\%BPL}^2}$$

## II.4- Incertitude élargie :

$$U = 2 U_c$$

Expression de calcul:

$$\% BPL = \frac{C * V * 100}{PE}$$

Evaluation des incertitudes types:

Incertitude type B

Tableau 3 : les résultats de calcul de l'incertitude type B

Balance

Identification	NS17304841	81153	47631	Unité
Incertitude/Etalonnage	0,00015	0,00015	0,00015	g
Ecart type de reproductibilité	0,00012	0,000106333	0,000119071	g
Précision	$5,7735 \cdot 10^{-5}$	$5,7735 \cdot 10^{-5}$	$5,7735 \cdot 10^{-5}$	g
Incertitude du balance	0,000200582	0,000192718	0,000200028	g

Verrerie

Flie jaugée	Précision	Température	Incertitude de la verrerie
V=500 ml	0,000144338	0,0001	0,000175594

autoanalyseur	Reproductibilité	Incertitude
	0,207	0,119511506

La loi de propagation de l'incertitude

Paramètre	Valeur	$U_c(X_i)$	Valeur * $U_c(X_i)$
$\partial(\%BPL)/\partial(PE)$	-0,711566667	0,000200582	-0,000142728
$\partial(\%BPL)/\partial V$	1,423133333	0,000175594	0,000249894
$\partial(\%BPL)/\partial C_{éch}$	0,5	0,119511506	0,059755753
$U_B$	0,003570833	0,059756446	

P.F en (g)	1,0000
V en (ml)	0,5000
C éch en (g/l)	1,4231

Incertitude type A

Tableau 3 : les résultats de calcul de l'incertitude type A

série	$X_{ij}$	$\bar{X}_i$	$S_i$	$S_i^2$	$n_i$	$n_i^2$	$\frac{1}{n_i}(\bar{X}_i - \bar{X})^2$	$(n_i - 1)S_i^2$
1	713	71,33333333	0,152752523	0,023333333	3	9	0,093633333	0,046666667
	712							
	715							
2	712	71,26666667	0,115470054	0,013333333	3	9	0,0363	0,026666667
	714							
	712							
3	713	71,26666667	0,251661148	0,063333333	3	9	0,0363	0,126666667
	71							
	715							
4	71	71	0,1	0,01	3	9	0,073633333	0,02
	71,1							
	709							
5	713	71,16666667	0,152752523	0,023333333	3	9	0,0003	0,046666667
	71							
	712							
6	71	71,03333333	0,057735027	0,003333333	3	9	0,045633333	0,006666667
	71,1							
	71							
7	712	71,13333333	0,115470054	0,013333333	3	9	0,001633333	0,026666667
	71							
	712							
8	71,1	71,06666667	0,057735027	0,003333333	3	9	0,0243	0,006666667
	71							
	71,1							
9	712	71,16666667	0,057735027	0,003333333	3	9	0,0003	0,006666667
	712							
	71,1							
10	71	71,13333333	0,152752523	0,023333333	3	9	0,001633333	0,046666667
	71,1							
	713							
		$\bar{X}$	$S_{\bar{X}}$	$\sum_{i=1}^{10} S_i^2$	$\sum_{i=1}^{10} n_i$	$\sum_{i=1}^{10} n_i^2$	$SC_{\bar{X}}$	$SCE_{\bar{X}}$
		71,15666667	0,011617284	0,18	30	90	0,312033333	0,36

### Élimination des valeurs suspectes ou aberrantes

$C_{calculée}$	$C_{(5\%,10,3)}$	$C_{(1\%,10,3)}$
0,351851852	0.445	0.536

$S_r$	$S_d$	$\bar{n}$	$S_l$	$S_R$
0,134164079	0,186199813	3	0,169323272	<b>0,21603326</b>

### Incertitude composée

$U_c$	<b>0,224145496</b>
-------	--------------------

### Incertitude élargie avec facteur d'élargissement 2

$U$	<b>0,448290991</b>
-----	--------------------

# CONCLUSION

Durant ce travail, j'ai essayé d'élaborer une procédure générale d'estimation des incertitudes des méthodes d'analyses du laboratoire.

Cette étude se compose en deux étapes importantes :

- ☞ Une étape théorique : qui permet de déterminer les composantes de type B de l'incertitude.
- ☞ Une étape de manipulation : qui permet de déterminer les composantes de type A de l'incertitude.

La combinaison de ces deux étapes nous donne l'incertitude composée puis l'incertitude élargie. Cette dernière correspond à l'incertitude de mesure pour une valeur de la grandeur mesurée.

A partir des résultats obtenus, on peut dire que la valeur annoncée  $\pm$  l'incertitude estimée caractérise effectivement la valeur vraie recherchée.

Une telle expérience dans le service d'accueil ne peut être qu'enrichissante, influence positivement ma personne et mon devenir.

L'originalité de ce stage consiste à connaître de près le laboratoire, son fonctionnement, sa nécessité et la manière avec laquelle il gère ses activités.

Le stage était de toute importance vu qu'il m'a permis de tisser de bonnes relations avec le personnel du service et d'entamer prochainement dans de meilleures conditions ma carrière professionnelle.