

# Sommaire

DEFINITIONS ET ABREVIATIONS	1
Introduction générale	2
Présentation de l'organisme d'accueil	3
1. Groupe SNI	3
2. MANAGEM	3
3. Présentation de la Société Métallurgique d'Imiter « SMI »	4
4. Historique de la SMI	4
5. Cadre géographique	5
6. Organigramme de la SMI	5
7. Généralités sur l'argent	6
Chapitre I : La description du procédé de traitement du minerai	7
1. Concassage	8
2. Broyage et gravimétrie	9
3. Flottation	9
4. Cyanuration intensive	10
5. Circuit de la cyanuration	10
6. Cémentation	11
7. Fonderie	12
Chapitre II : Techniques d'Analyses au Laboratoire	13
Introduction	14
1. Préparation mécanique	14
2. Attaque chimique	15
3. Analyse par volumétrie	17
4. Analyse par gravimétrie	19
5. Analyse par spectrométrie	20
5-1. Principe	20
5-2. Appareillage	21
5-3. Avantages	21
5-4. Inconvénients	21
Chapitre III: Validation d'une Méthode d'Analyse d'Argent par Spectrométrie d'Absorption Atomique	22
A) ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE	23

Introduction	23
1. Critères de validation	23
2. Etude statistique de la validation	24
2-1. Approche classique	24
2-1-1. Etude de la linéarité	24
2-1-2. Etude de la fidélité	27
2-1-3. Etude de la justesse	28
2-2. Profil d'exactitude	28
2-2-1. Principe	28
2-2-2. Avantages de l'approche de l'erreur totale	29
2-2-3. Etapes de validation analytique basée sur le concept de l'erreur totale	29
2-2-4. Calcul de la justesse, la fidélité et l'intervalle de tolérance	29
B) Etude expérimentale	31
1. Objectif	31
2. Etude préliminaire et détermination du domaine d'application	31
3. Validation par l'approche classique	33
3-1. Etude de la linéarité	33
3-2. Fidélité	39
3-3. Justesse	42
4. Validation par profil d'exactitude	44
4-1. Choix du modèle de régression	45
4-2. Résultats de la justesse, la fidélité et l'intervalle de tolérance	46
4-3. Calcul de la limite de quantification LQ	48
Conclusion générale	49
Références Bibliographiques	50
Annexe n°1	51
Annexe n°2	52

## Liste des figures

<b>Figure1.</b>	Filières opérationnelles du groupe MANAGEM au Maroc [1]	3
<b>Figure2.</b>	Organigramme de la SMI	5
<b>Figure3.</b>	Processus de traitement d'Argent	8
<b>Figure4.</b>	Mode opératoire de la granulométrie	18
<b>Figure5.</b>	Mode opératoire de l'analyse de CGG, CGF, les anodes et la presse	19
<b>Figure6.</b>	Schéma de base d'un appareil de spectrométrie AA	21
<b>Figure7.</b>	Logigramme de linéarité	24
<b>Figure8.</b>	Courbe de linéarité d'une gamme s'étendant entre 0.5 et 12 ppm en Argent	32
<b>Figure9.</b>	Courbe de linéarité d'une gamme s'étendant entre 1 et 10 ppm en Argent	33
<b>Figure10.</b>	Droites de régressions (D1 & D2)	35
<b>Figure11.</b>	Superposition de D1&D2	35
<b>Figure12.</b>	Photo d'analyse d'une série de gamme d'étalonnage et de validation	44
<b>Figure13.</b>	Profil d'exactitude du modèle quadratique	45
<b>Figure14.</b>	Profil d'exactitude du modèle linéaire simple	46

## Liste des tableaux

<b>Tableau1.</b> Propriétés physico-chimiques d'argent	6
<b>Tableau2.</b> Différents types d'échantillons bruts destinés au laboratoire	14
<b>Tableau3.</b> Mode opératoire de la préparation mécanique des échantillons	15
<b>Tableau4.</b> Prise d'essai et éléments analysés pour chaque type d'échantillons	16
<b>Tableau5.</b> Types d'échantillons dont la granulométrie doit être suivie fréquemment	18
<b>Tableau6.</b> Paramètre statistique	25
<b>Tableau7.</b> Test de comparaison des droites de régression	26
<b>Tableau8.</b> Paramètre statistique de la fidélité	27
<b>Tableau9.</b> Résultats obtenus à partir de la gamme d'étalonnage	32
<b>Tableau10.</b> Gamme d'étalonnage (sans matrice)	33
<b>Tableau11.</b> Données brutes des deux gammes	34
<b>Tableau12.</b> Test de l'homogénéité des variances	35
<b>Tableau13.</b> Paramètres de la droite D1 (sans matrice)	36
<b>Tableau14.</b> Paramètres de la droite D2 (avec matrice)	36
<b>Tableau15.</b> Paramètres des deux droites D1 et D2	37
<b>Tableau16.</b> Comparaison des pentes et des ordonnées à l'origine	37
<b>Tableau17.</b> Comparaison des ordonnées à l'origine avec zéro	37
<b>Tableau18.</b> Vérification de l'existence d'une pente significative (Anova)	38
<b>Tableau19.</b> Vérification de la validité de la droite de régression	38
<b>Tableau20.</b> Données brutes et paramètres de la fidélité	39
<b>Tableau21.</b> Coefficients de calibration	39
<b>Tableau22.</b> Test de Cochran	40
<b>Tableau23.</b> Test d'homogénéité des moyennes (Grubbs)	40
<b>Tableau24.</b> Fidélité : calcul statistique	41
<b>Tableau25.</b> Estimation de la répétabilité et de la fidélité intermédiaire	41
<b>Tableau26.</b> Justesse : résultats	42
<b>Tableau27.</b> Vérification de l'homogénéité des variances	42
<b>Tableau28.</b> Paramètres statistiques de la justesse	43
<b>Tableau29.</b> Étude de validité des moyennes de recouvrement par test de Fisher	43
<b>Tableau30.</b> Intervalle de confiance de recouvrement de cinq niveaux de concentration	43
<b>Tableau31.</b> Données brutes « standard d'étalonnage et de validation »	44
<b>Tableau32.</b> Concentrations retrouvées par prédiction inverse	47
<b>Tableau33.</b> Critères de la justesse pour les cinq niveaux de concentration	47
<b>Tableau34.</b> Critères de fidélité	47
<b>Tableau35.</b> Critères de l'intervalle de tolérance	48
<b>Tableau36.</b> Estimation de la limite de quantification	48

## DEFINITIONS ET ABREVIATIONS

- **SMI** : Société Métallurgique d'Imiter.
- **ppm** = mg/l
- **Ag L** : Argent Liquide / **Ag S** : Argent Solide
- **Ag** : argent / **Fe** : fer / **Pb** : Plomb / **Cu** : Cuivre / **Zn** : Zinc / **Hg** : mercure
- **CGF**: (le Concentré Gravimétrique Fin) : lieu de provenance l'usine. C'est les fines plaquettes de taille inférieure à 2 mm récupérées au niveau des tables à secousses
- **CGG**: (le Concentré Gravimétrie Gros) : lieu de provenance l'usine. C'est les grosses plaquettes de taille supérieure à 2 mm récupérées au niveau des tables à secousses.
- **SAAF** : Spectrométrie d'Absorption Atomique à Flamme.
- **Tout venant** : l'alimentation de l'usine
- **Alimentation flottation** : produit qui alimente le procédé de flottation.
- **Entrée cyanuration** : C'est le concentré flotté qui alimente le procédé de la cyanuration
- **Concentré flotté** : produit récupéré du procédé flottation, il est riche en argent.
- **Rejet flotté** : c'est le minerai dont la teneur est faible qui alimente directement la digue.
- **IO** : produit issus de l'hydrocyclone vers la fin de l'étape cyanuration ordinaire
- **2A** : Echantillon du 2ème agitateur / **4A**: Echantillon du 4ème agitateur.
- **6A**: Echantillon du 6ème agitateur / **8A** : Echantillon du 8ème agitateur.
- **5A** : Echantillon du 5ème agitateur / **10A** : Echantillon du 10ème agitateur.
- **EM** (Eau Mère) : C'est une solution riche en argent.
- **EU** : (**Eau Usé**) : Après précipitation des eaux mères par le Zinc, on récupère le ciment d'argent et les eaux usés qui seront recyclés dans le circuit.
- **KI** : Iodure de Potassium / **AgNO<sub>3</sub>** : Nitrate d'argent
- **NaOH** : Sodium hydroxyde / **HNO<sub>3</sub>** : Acide nitrique
- **HCl** : Acide chlorhydrique / **AgCl** : Chlorure d'argent
- **Cutting** : (solide + liquide) / **pulpe** : (solide +liquide)
- **Yack** : Echantillon de type cutting, il est extrait de la roche par un appareil qui s'appelle yack.
- **Jumbo** : Minerai extrait de la roche par un appareil qui s'appelle jumbo.
- **T28** : Echantillon extrait de la roche par un appareil qui s'appelle T28.
- **Ecaillage** : Minerai de type roche, extrait de la roche par une méthode qui s'appelle écaillage.
- **Sondage carotté** : Echantillon de type roche.( comme carotte )
- **Les fronts** : hydromine, glomine, oussilcane se sont les noms des sociétés qui font des sondages dans le stérile.
- **Marche d'usine** : Ce sont des échantillons prélevés des différents agitateurs de l'usine, ils sont sous forme de pulpe (solide+liquide).
- **IRC** : Sondage de surface.
- **T(X)** : Echantillon extrait de la roche par un appareil qui s'appelle T (avec X est un nombre)
- **Gikko** : unité de cyanuration intensive.

## Introduction générale

L'industrie minière constitue une part importante dans le développement économique de notre pays, pour cette raison la plupart des travaux de recherches sont effectuées, dans le but d'avoir une extension et une valorisation des sites miniers qui sont repartis dans le territoire national.

Parmi les sites miniers reconnus au Maroc, on cite celui d'Imiter avec un gisement argentifère dont l'exploitation est occupée par la société métallurgique d'Imiter (S.M.I).

La société Métallurgique d'imiter accapare une bonne part de l'économie nationale étant donné qu'elle est unanimement reconnue en commercialisant des anodes d'argent, de pureté supérieure, au-delà des bordures marocaines, Fabriquer des anodes d'argent conformes aux normes internationales, implique la nécessité de disposer d'un laboratoire d'analyse où il y a non seulement des analyses parfaites mais surtout un personnel compétant capable de manipuler tout type d'essais via des instruments bien étalonnés afin de présenter des résultats fiables en maintenant la bonne réputation du laboratoire d'analyse. Pour cette raison, les objectifs de la SMI sont :

- Disposer d'un laboratoire accrédité et reconnu par les clients,
- Satisfaire les clients et garder une bonne image de la société,
- Améliorer l'organisation et la qualité de ses prestations.

L'accréditation de laboratoire nécessite la validation des méthodes d'analyses utilisées dans le laboratoire, surtout la méthode de dosage d'argent liquide et solide, Pour confirmer que la méthode est prête à mise en œuvre.

L'objectif de ce travail au sein du laboratoire de la SMI vise à valider la méthode de dosage d'argent liquide par spectrométrie d'absorption atomique à flamme (SAAF), en déterminant : la linéarité, la fidélité, la justesse, la limite de détection et la limite de quantification, en se basant sur l'approche classique et le profil d'exactitude.

Le rapport présent sera scindé en trois chapitres :

Après l'introduction générale et une présentation générale de la société SMI, le premier chapitre concerne le procédé de traitement du minerai. Le deuxième chapitre sera consacré aux analyses effectuées au laboratoire. Le troisième chapitre sera dédié à l'étude pratique de la validation de la méthode d'analyse d'argent par SAAF.

## Présentation de l'organisme d'accueil

### 1. Groupe SNI

Dans le secteur privé financier et industriel au Maroc, le groupe SNI (Société Nationale d'investissement), qui adopte un nouveau nom (AL MADA) depuis le mercredi 28 Mars 2018. à acquis une dimension qui font de lui une référence dans le domaine économique-sociale. Les activités diverses et variées lui permettent de s'initier dans des secteurs stratégiques qui sont : Les mines, les matériaux de construction, l'agroalimentaire et boissons, la distribution, et les activités financières.

### 2. MANAGEM

Managem est une société anonyme de droit marocain, filiale de la Société Nationale d'Investissement (SNI). Managem est cotée en bourse depuis juillet 2000.

C'est un groupe intégré sur l'ensemble de la chaîne de valeur de l'activité minière. Il opère sur un portefeuille de ressources minérales diversifiées, orienté pour l'essentiel sur les métaux précieux, les métaux de base, le cobalt et la Fluorine.

Managem s'est érigé au fil des années en acteur de référence de l'industrie minière et hydro-métallurgique au Maroc, puis a entamé son expansion à travers le continent africain.

Le groupe emploie 5 660 collaborateurs à travers l'ensemble de ses filiales sur 11 pays. Au-delà du Maroc, le groupe Managem est présent sur 8 autres pays africains, en plus des activités de commercialisation, basées en suisse et aux Emirats Arabes Unis.

#### ❖ Les filiales opérationnelles du groupe Managem :

C'est un groupe étendu qui détient des filiales tant au niveau national qu'international (figure1) :



*Figure1. Les filières opérationnelles du groupe MANAGEM au Maroc [1]*

**CMG** : la compagnie Minière de Guemassa (CMG), produit des concentrés de zinc, de plomb et de cuivre. Localisation « Marrakech »

**SAMINE** : La Société Anonyme d'Entreprises Minières (SAMINE), parmi les premières entreprises minières productrices de fluorine dans le monde. Localisation « Meknès »

**AGM** : Akka Gold Mining (AGM), extrait de l'Or métal du gisement aurifère d'Iourin.

**TECHSUB** : la société de services TECHSUB gère deux activités principales.

Les sondages et les travaux souterrains.

**REMINEX** : ingénieur, valorisation et exploitation

### **3. Présentation de la Société Métallurgique d'Imiter « SMI »**

La Société Métallurgique d'Imiter est une exploitation minière qui extrait, traite et valorise le minerai d'argent, à 150 km à l'est d'Ouarzazate, avec un effectif de 728 personnes et une capacité de 7.7 Million d'onces par an d'argent métal. Elle est cotée à la bourse de Casablanca. La SMI a été créée en 1969 par le Office National des Hydro-métallurgique et des Minière (ONHM) pour l'exploitation et la valorisation des haldes argentifères dans une usine de traitement à base de cyanure. En 1996, Managem a acheté 36 % du capital de la SMI. En 2012, la part de MANAGEM dans le capital social de la SMI est de 80.25 %.

### **4. Historique de la SMI**

**1970 à 1975** : Gestion de la SMI confiée à l'ONA ;

**1983** : les administrateurs de la société décident d'investir plus de 300 MDh pour adapter l'outil de production de la SMI à sa nouvelle vocation, décision alors justifiée par des réserves estimées à 1200 tonnes d'Argent métal et un programme d'exploitation d'une dizaine d'années ;

**1985** : lancement des travaux pour la réalisation du projet d'extension ;

**1988** : les travaux du projet d'extension sont achevés. Ils comprennent une nouvelle infrastructure minière, une nouvelle usine de traitement, une fonderie, un laboratoire d'analyse... à l'issue de cette extension, la capacité de traitement de la SMI est portée de 200 t de minerai par jour à 650 t/jour, et sa capacité de production triple pour passer de 40 t à 120 t d'Ag métal par an ;

**1995** : découverte du gisement Imiter II

**1996** : privatisation par cession de 36 % du capital détenu par ONHM à MANAGEM ;

**1997** : MANAGEM a exercé son option d'achat de 13 % de la SMI, portant sa participation à 80 %. Cette année a également été marquée par l'acquisition du gisement d'Igoudrane.



**1998** : Lancement du projet d'extension de l'usine de traitement d'Imiter permettant de porter la capacité de traitement journalière à 1400t/j. le démarrage des installations de l'extension de l'usine de SMI a eu lieu en juillet 1999.

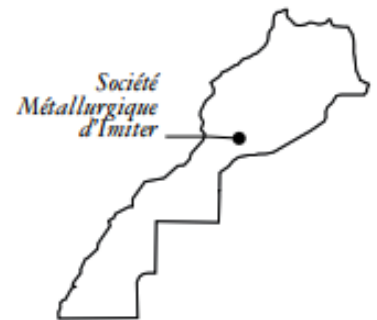
**2013** : lancement du projet d'extension de l'usine de traitement d'imiter pour augmenter la capacité de traitement journalier à 2400 t/j.

**2015** : l'ajout d'autres unités de flottation et le Gikko.

## 5. Cadre géographique

La Société Métallurgique d'Imiter (SMI), est chargée de l'exploitation du gisement d'Argent d'Imiter, situé à 30 km de Tinghir, à 1500 m d'altitude et caractérisé par un climat continental sec avec une faible pluviométrie.

SMI se positionne parmi les principaux producteurs d'argent primaire au monde et produit des lingots d'argent métal d'une pureté de 99,5 %.



## 6. Organigramme de la SMI

La figure ci-dessous (figure 2) nous illustre la répartition hiérarchique adoptée au sein de la Société Métallurgique d'Imiter :

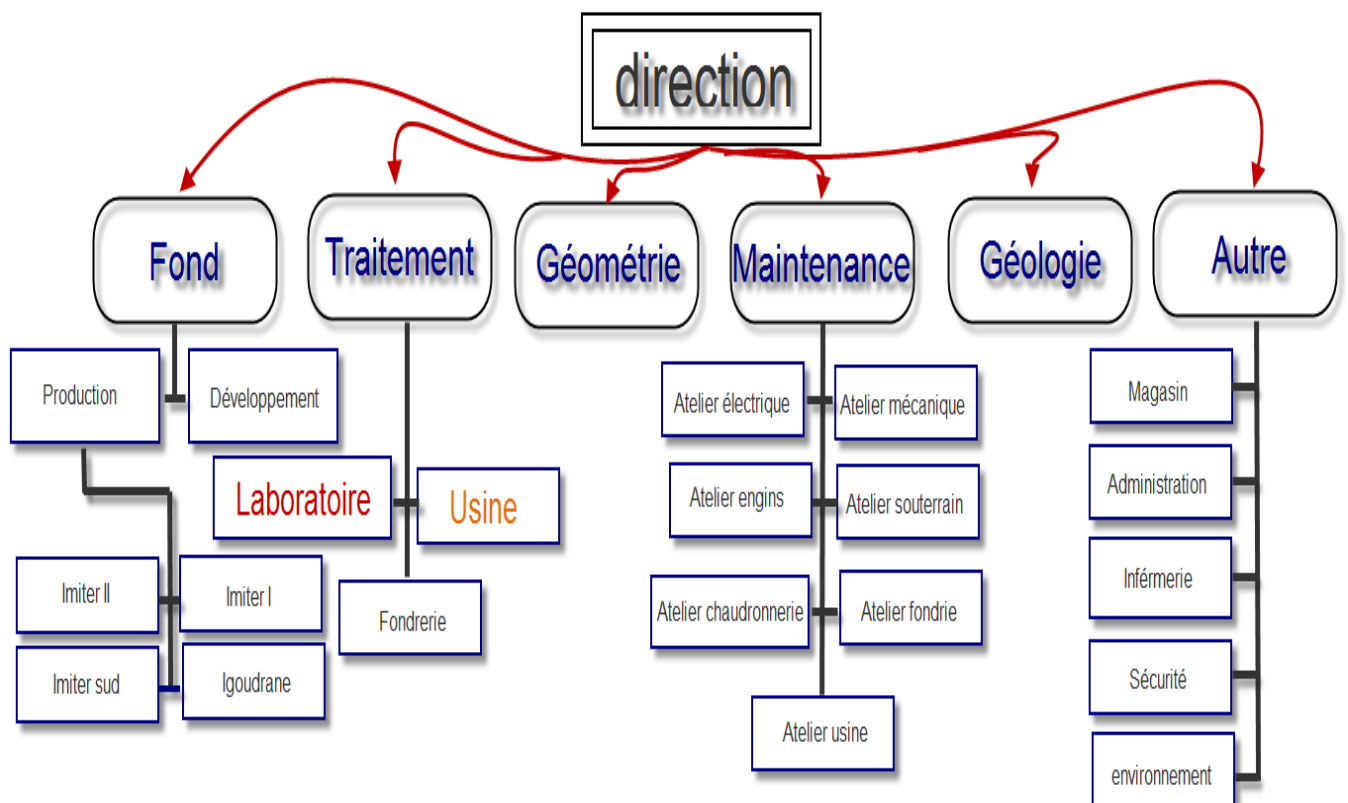


Figure2. Organigramme de la SMI



## 7. Généralités sur l'argent :

L'argent est un élément de transition connu depuis l'Antiquité comme métal d'ornement et de monnaie. Les mines d'argent étaient probablement exploitées avant 2500 j.-c. Les alchimistes appelaient l'argent « métal de la lune » ou « métal de Diane ». L'argent est par importance le 68<sup>ème</sup> élément constituant l'écorce terrestre ; celle-ci contient  $7,5 \cdot 10^{-6}$  % jusqu'à une profondeur de 16 km.

Le tableau 1 ci-dessous représente les propriétés physico-chimiques d'argent

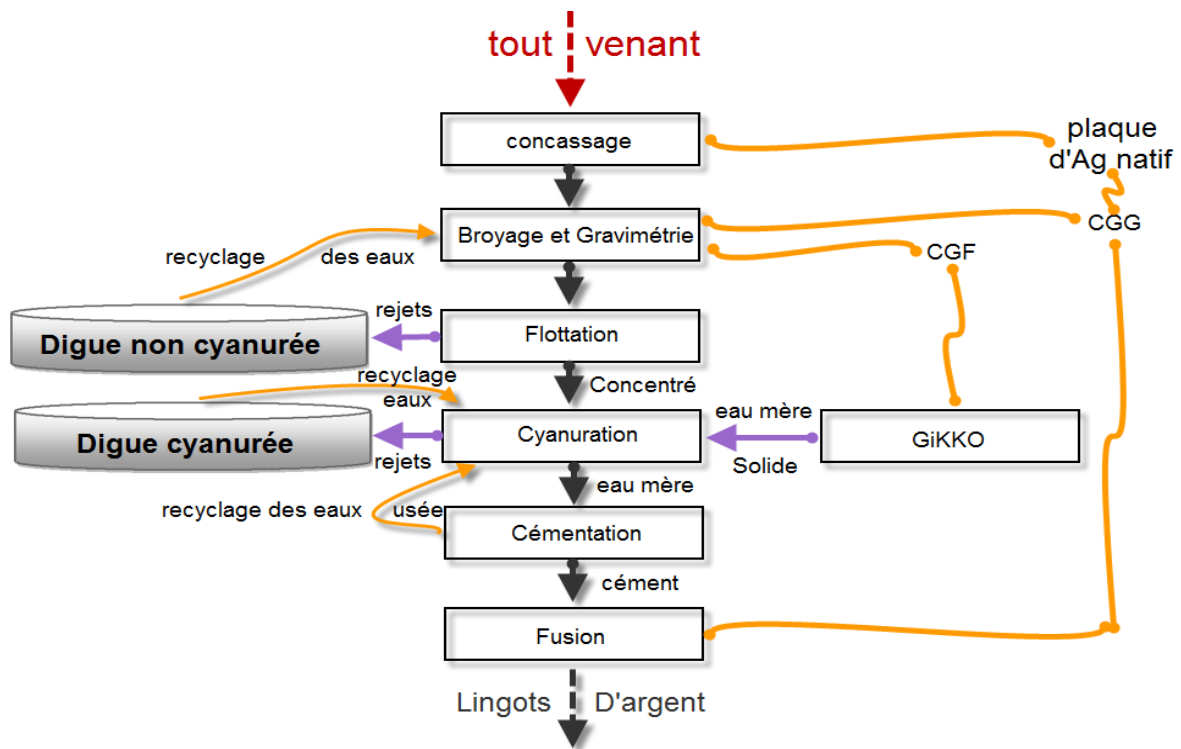
*Tableau1. Propriétés physico-chimiques d'argent*

<b>NOM / couleur</b>	<b>Argent / Argent</b>
<b>Symbole / série chimique</b>	<b>Ag / Métaux de transition</b>
<b>Numéro atomique / <math>\lambda</math></b>	<b>47 / 328.1 nm</b>
<b>Période / Bloc</b>	<b>5 / d</b>
<b>Densité à 20 °C</b>	<b>10.49 g/cm<sup>3</sup></b>
<b>Masse atomique</b>	<b>107.8682 g/mol</b>
<b>Rayon atomique</b>	<b>0.144nm</b>
<b>Electronégativité</b>	<b>1.93</b>
<b>Configuration électronique</b>	<b>[Kr] 4d10 5s1</b>
<b>Etat de matière</b>	<b>Solide à la température ambiante</b>
<b>Température de fusion</b>	<b>1234.93K (961.78°C)</b>
<b>Température d'ébullition</b>	<b>2435K (2162°C)</b>

# Chapitre I

## Description du procédé de traitement du minerai d'Argent

Le traitement du minerai d'Argent comprend les phases classique de concassage, broyage, gravimétrie, flottation, cyanuration pour la dissolution de l'argent solide, ensuite la cémentation ou l'on récupère l'argent par précipitation. Le processus comporte également une étape de cyanuration intensive (Gikko) pour les concentrés gravimétrique fins (CGF). La dernière étape est la fusion des différents produits scheidés, concentrés et précipités pour aboutir à un produit fini sous forme de lingots de dix Kg environ, titrant 99 à 99.8% d'argent. Le schéma ci-dessous présente la séquence de traitement de l'Argent.



*Figure3. Processus de traitement de l'Argent*

## Description des étapes :

### 1. Concassage

Son objectif est de réduire les blocs de grandes dimensions (700mm) pour atteindre à la sortie une granulométrie inférieure à 10 mm pour ce faire, le minerai subit tout d'abord un concassage primaire, suivi d'un autre secondaire.

#### ↳ Concassage primaire

Le tout venant, (le produit venant de la carrière) est déversé dans une trémie de 30 m<sup>3</sup> de capacité utile, soit 50 tonnes environ. Un alimentateur soutire le minerai de la trémie et le déverse dans un concasseur à mâchoires à double effet de type Bergeaud, ayant une capacité de concassage environ 250t/h.

La dimension du produit concassé est réduite de 700 mm à moins de 120 mm, ce dernier est stocké dans un stock tampon, de capacité de 7000 tonne, entre le concassage primaire et le concassage secondaire. Le soutirage se fait par un alimentateur vibrant de type Sinex, alimentant via des bandes transporteuses, le concassage secondaire.

#### ↳ **Concassage secondaire :**

Le produit provenant du stock alimente un crible vibrant à deux étages de mailles carrées de tailles 25 mm et 10 mm et d'une surface tamisante de  $12m^3$ , en circuit fermé avec deux concasseurs giratoire.

- Transport direct des grains ayant une dimension inférieure à 10 mm vers les 2 silos de stockage ayant une capacité unitaire de 1500 tonnes ;
- Concassage des grains ayant une dimension supérieure à 25 mm à l'aide du broyeur à cône;
- Repassage à travers le crible de deux étages de 15 et 10 mm.
- Passage à travers d'un crible à deux étages de 15 et 10 mm ;
- Transport des grains ayant une dimension inférieure à 10 mm vers les silos ;
- Concassage des grains ayant une dimension supérieur à 15 mm à l'aide du broyeur à tête courte ;
- Repassage à travers le crible de deux étages de 15 et 10 mm.

## **2. Broyage et gravimétrie**

Le but du broyage est de réduire les grains initialement de diamètre inférieur à 10 mm pour atteindre la maille de libération qui est  $75 \mu m$ . elle se fait dans des broyeurs à boulets. Alors que la gravimétrie permet la récupération de l'argent natif contenu dans l'alimentation par le principe de la différence de densité.

En somme, dans la section broyage et gravimétrie, le produit concassé subit d'abord une réduction granulométrique, suivie d'une séparation gravimétrique pour distinguer l'argent concentré granulométrique fin (CGF) envoyé à la cyanuration intensive, l'argent concentré granulométrique gros (CGG) acheminé directement vers la fonderie, et enfin le moins concentré alimentant la flottation.

## **3. Flottation**

Les réacteurs utilisés sont :

- ✓ AXK (exontate de potassium) : dans le deuxième ébauchage et le premier épuisement.
- ✓ Aérophile : dans le premier ébauchage, comme collecteur.
- ✓ MIBC (méthyle isobithyl carbonate) : un moussant aide à la stabilité des bulles d'air comme étant le milieu hydrophobe riche en argent.

La flottation est le procédé minéralogique qui exploite l'affinité des surfaces hydrophobes (propriété hydrophobe : propriété d'une surface de ne pas se laisser mouiller par l'eau) et hydrophile. Ces propriétés stimulées à l'aide des réactifs ci dessus. Lorsque l'aire est introduite sous forme de petits bulles dans un tel milieu, les particules présentant des surfaces hydrophobes se fixent aux bulles d'air (car il à une grande affinité de l'air) jusqu'à la surface de la pulpe par contre les particules des surfaces hydrophobes restent en suspension dans la pulpe.

- Le concentré est stocké dans le FA. La pulpe est transférée vers la première étape de cyanuration. Et les reste de l'eau est stocké dans KI (recyclé l'eau vers le broyage).
- Le rejet flottation est acheminé à la digue flottation non cyanuré.

#### **4. Cyanuration intensive :**

Cette unité permet de mettre en solution le concentré gravimétrique fin (CGF) suivi d'une séparation solide-liquide.

Les réacteurs utilisés sont :

- Cyanure de sodium
- Flocculant
- Peroxyde d'hydrogène
- Chaux : joue un rôle dual comme étant à la fois coagulant et stabilisateur du pH (Garder le milieu basique) afin d'éviter la formation du cyanure d'hydrogène HCN

Le concentré gravimétrique fin CGF est mis en solution par ajout d'une solution de cyanure très concentrée, en présence du peroxyde d'hydrogène et de la chaux avec une température élevée. Ensuite, un lavage est effectué avec de l'eau, accompagné de l'introduction d'un flocculant qui est nécessaire pour la décantation du stérile et l'obtention d'eau mère riche en argent.

- Eau mère sera stockée dans l'épaississeur n°3.
- Le stérile sera acheminé vers la cyanuration ordinaire.

#### **5. Le circuit de la cyanuration**

Le concentré de la flottation est épaissi pour amener sa concentration solide à environ 50%, la pulpe épaissie est ensuite transférées vers les réacteurs de cyanuration. Ces réacteurs fonctionnent à la pression atmosphérique avec agitation. Les dimensions et le nombre des réacteurs sont choisis pour assurer un temps de séjours moyen de la pulpe dans le milieu réactionnel de 20 à 40 heures. La pulpe s'écoule par gravité d'un réacteur à l'autre, de l'air et une solution de cyanure est ajoutée dans les réacteurs pour permettre la mise en solution de l'argent. L'air fournit l'oxygène nécessaire à la mise en solution de

L'argent. La chaux est aussi ajoutée pour maintenir un pH alcalin en vue d'éviter la formation de l'acide cyanurique toxique.

L'argent mis en solution est ensuite récupéré par un lavage à contre-courant effectué dans une série d'épaisseurs (7 épaisseur), on obtient alors un liquide claire riche en argent dissous (appelé Eaux mères) acheminé vers l'épaisseur 3, et une pulpe lavée pauvre en argent qui est le rejet cyanuré envoyée vers la digue cyanurée.

**La réaction globale de cyanuration est :**



L'argent est généralement sous forme de sulfures dans les minerais. Il réagit selon :



Le  $\text{S}^{2-}$  produit consomme le  $\text{CN}^-$ , or vu l'importante quantité de plomb se trouvant dans la pulpe, les sulfures réagiront selon la réaction suivante :



## 6. La cémentation

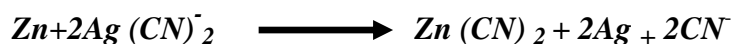
La cémentation a pour objectif de précipiter l'argent dissout provenant de la cyanuration pour le récupérer sous forme de ciment. La réaction de précipitation se produit entre l'Argent et le zinc.

Cela étant dit, il faut au préalable éliminer les éléments gênant la réaction de précipitation, en l'occurrence.

- Les matières en suspension en utilisant la technique de clarification sur toiles filtrantes ;
- L'oxygène qui consomme le Zinc selon l'équation :



Cette désoxygénation a lieu grâce à une pompe à vide. Par la suite, les eaux mères clarifiées et désoxygénées sont mélangées avec de la poussière de zinc, et produisent les réactions de dissolution suivantes :



Les produits de ces réactions passent par deux filtres presses, au niveau desquels on sèche l'argent solide par soufflage à air sec. On ouvre par la suite la presse afin de récupérer dans un plateau roulé le ciment d'argent titrant 70 à 80 %, destiné à la fonderie. A la sortie du filtre presse, les eaux dites usées, d'une teneur de 0.2 à 4 ppm en Argent, sont recyclées pour être utilisées dans l'étape de cyanuration.

## 7. Fonderie

C'est la dernière étape du traitement du minerai qui consiste à fondre les matières entrantes pour en dégager les impuretés. A savoir le mercure, le cuivre et d'autres. Chacun de ces éléments suit un chemin de fusion bien déterminé.

La fonderie reçoit :

- Le ciment d'argent recueilli au niveau des deux filtres-presses.
- Le concentré d'argent recueilli au niveau des filtres-presses.
- Le concentré gravimétrie gros (CGG).
- Les plaquettes scheidées au niveau du fond et de l'alimentation du concassage secondaire.

Les réactifs utilisés sont :

- Borax
- Propane
- Carbonates

A la fonderie ils subissent les opérations suivantes :

### Grillage :

Un grillage de démercurisation opéré à 650 C° dans deux fours statiques, le mercure est ainsi récupéré par condensation.

### Première Fusion :

Les produits démercurisés, mélangés avec le borax de sodium deca hydraté  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7, 10 \text{H}_2\text{O}$

Sont introduits dans des fours à creusets en graphite. Le carburant utilisé est le propane et la température de fusion est environ 1000 C°.

Après fusion, le produit contenant l'argent et des impuretés est coulé en lingots d'un volume de 5 litres. Les Scories sont éliminées dans cette étape à une teneur de 2.5 à 3 % d'argent et sont recyclées au concassage.

### Fusion finale :

La fusion finale permet de couler les lingots sous la forme demandée, cette étape se fait dans des fours à creusets. Le produit finale titre jusqu'à 99.5 % d'argent.



# Chapitre II

## Techniques d'Analyses au Laboratoire

## Introduction

Un échantillon est la plus petite partie de la matière en vrac pour laquelle on veut déterminer la teneur en Ag ou contrôler la qualité. Si la matière est homogène, il n'y a aucun problème pour obtenir un échantillon peu importe qu'il soit solide, liquide ou gazeux. C'est surtout lorsqu'il est hétérogène qu'on doit prendre de grandes précautions afin d'obtenir un échantillon représentatif.

Une analyse réussie dépend de larges mesures de qualité effectuées sur l'échantillon. Pour cela, dans ce chapitre, on présente les analyses effectuées sur les échantillons qu'on reçoit au laboratoire de la SMI.

### 1. Préparation mécanique :

L'échantillonnage étant le pilier de base de l'industrie minière, donc une bonne préparation et une bonne analyse des échantillons, constitue un intérêt vital à la mine. On trouve plusieurs échantillons : les échantillons de service de la géologie (type roche), de service du traitement, de la fonderie et les échantillons provenant de surface (voir tableau 2).

**Tableau 2.** Différents types d'échantillons bruts destinés au laboratoire

Echantillons issus du service « recherche »	SFC : sondage de fond carotté
	IRC : sondage de surface
	Cutting : (solide + liquide)
	Fronts : hydromine, oussilkane, Tragi
	Ecaillages
	Yack
	Tx
	Jumbo
Echantillons issus du service de traitement « usine »	Tout venant
	5A, 10A
	Alimentation flottation
	Concentré flottation
	Entrée cyanuration
	Rejet flotté / rejet flotté granulométrie ( $\pm 75\mu\text{m}$ )
	Rejet final / rejet final granulométrie ( $\pm 45\mu\text{m}$ )
	IO (cyclone)
	Alimentation & Concentré flottée Pb
	CGG, CGF, ciment d'argent (la presse), EM et Eu

La préparation mécanique de ces échantillons se fait suivant plusieurs étapes, à savoir :

- Concassage à mâchoire : permet de réduire les dimensions de l'échantillon à moins de 15 mm.
- Concassage à giratoire : permet de réduire les dimensions de l'échantillon à moins de 4 mm
- Pulvérisation : consiste à transformer les échantillons en poudres. Puis on les verse dans des sachets, et on les emporte vers la salle d'attaque chimique.

## Mode opératoire :

*Tableau3. Mode opératoire de la préparation mécanique des échantillons*

Ordre	Etapes Ech	Ecaillage et SFC	Cutting et tout venant	IRC, IC jumbo, yack et TX	Les fronts	Marche usine
1	Réception des échantillons bruts	√	√	√	√	√
2	Filtration					√
3	Concassage	√				
4	Séchage à l'étuve	√	√	√	√	√
5	Remplissage des petits sachets	√	√	√	√	√
6	Désignation et numérotation	√	√	√	√	√
7	Pulvérisation	√	√	√	√	√
8	Envoi des sachets à la salle de la mise en solution	√	√	√	√	√

## 2. Attaque chimique :

La mise en solution de tous les échantillons qui ont été mis dans la salle de rétention (salle d'attaque chimique), se fait par l'ajout d'une eau constituée de  $\frac{1}{4}$  HNO<sub>3</sub> et  $\frac{3}{4}$  HCl dite l'eau régale.

### Réaction :



Les prises d'essai et les éléments analysés pour chaque échantillon sont regroupés dans le tableau 4 suivant :

**Tableau4.** *Prise d'essai et éléments analysés pour chaque types d'échantillons*

Echantillons	Prise d'essai	Ag S	Ag L	Pb	Cu	Fe
Tout venant	1g/200	+	-	+	+	+
5A		+	+	+	+	+
10A		+	+	+	+	+
IO (cyclone)		+	-	-	-	-
Alim. Flottation		+	-	+	+	+
Alim. flottation (granulométrie)		+	-	-	-	-
Alim. flott Pb		+	-	+	-	-
Conc. flott Pb		+	-	+	-	-
Rejet flotté		5g/200	+	-	+	+
Rejet flotté (granulométrie)	+		-	-	-	-
Rejet final (granulométrie)	+		-	-	-	-
Rejet final	+		+	+	+	+
Entré cyanuration	0,5g/200	+	-	+	+	+
Conc. FLOTT		+	-	+	+	+
Ecaillage	1g/200 ml	+	-	-	-	-
Traget	1g /200 ml					
Oussilkane		+	-	-	-	-
Yak						
T28	5g / 200ml (2ech) si >25ppm 1g/200 ppm par Ech à refaire	+	-	-	-	-
JUMBO		+	-	-	-	-
SFC	5g / 200ml (1ech) si over on refait l'attaque 1g*2 si entre (10ppm et 400 ppm attaque par 5 g)	+	-	-	-	-
IC	5g / 200ml (1ech) si >10 ppm on refait l'attaque par 1g	+	+	+	+	+
Ecaillage	si (2ech dans 1 on fait l'attaque par 5g) >30 ppm on refait l'attaque par 1g/200ml pour chaque ech.	+	-	-	-	-
Cutting et IRC	2 ech (5g/200 si >30 ppm on refait l'attaque par 5g/200ml pour chaque ech.	+	-	-	-	-

#### Matériels utilisés :

- Béchers de 200ml au 250 ml.
- Plaque chauffante à haute température (140 C°).
- Balance et spatule.
- Tubes à essais.

### Mode opératoire :

On réalise l'attaque par l'ajout du 100 ml d'eau régale à l'échantillon et on le chauffe jusqu'à la disparition des vapeurs rouge dégagé. On ajoute l'eau distillée avec une faible quantité de flocculant jusqu'à 200 ml (jusqu'à 250 ml pour le Gikko). On le laisse jusqu'à décantation et à la fin on récupère le filtrat dans un tube d'essai qu'on envoi à la salle d'analyse pour absorption atomique.

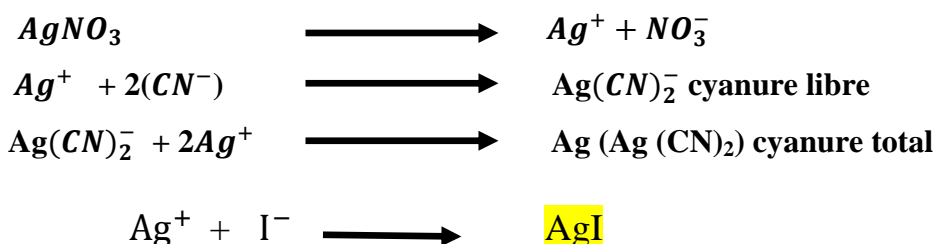
## 3. Analyse par volumétrie

### 3-1. Dosage des cyanures

On réalise un simple dosage par  $AgNO_3$  pour déterminer la concentration des ions cyanures se rapportant à des échantillons, tel que 5A, 10A, eau mère, eau usée, 2A, 4A, 6A, 8A, retour digue et rejet final.

↪ On verse dans un bécher de 50 ml, 25 ml de la solution à doser et 25ml de l'eau distillée et quelque gouttes de l'indicateur coloré KI. Puis on place le mélange sur un agitateur magnétique pour le doser par  $AgNO_3$  (0.1N) goutte à goutte jusqu'à l'apparition d'une couleur jaune, on note la valeur de volume de  $AgNO_3$ ,  $V_{éq1}$  (cyanure libre) on ajoute un peu de NaOH, et on continue le dosage jusqu'à l'obtention de la couleur jaune, on note la valeur de volume de  $AgNO_3$ ,  $V_{éq2}$  (cyanure total).

Réaction de dosage :



On a  $n(Ag^+) = n(Ag(CN)_2^-) + \frac{1}{2} n(CN^-)$

Donc  $n(CN^-) = 2 n(Ag^+)$

$$C(CN^-) * V(CN^-) = 2C(Ag^+) * V(Ag^+)$$

Et on a  $C(CN^-) = \frac{C'(CN^-)}{M(NaCN^-)} = \frac{2 C(Ag^+) * v(Ag^+)}{v(CN^-)}$

Alors  $C'(CN^-) = \frac{2 C(Ag^+) * v(Ag^+) * M(NaCN^-)}{v(CN^-)} = 392 * V(AgNO_3)$

▶▶▶ Pour calculer le cyanure libre :  $C(CN^-) = 392 * V_{éq1}(AgNO_3)$  (g/ml)

▶▶▶ Pour calculer le cyanure libre total :  $C(CN^-) = 392 * V_{éq2}(AgNO_3)$  (g/ml)

### 3-2. Analyse de pH

Au niveau de laboratoire de la SMI l'analyse de pH a pour but de suivre le pH de certains échantillons qui doivent être essentiellement basique. Cette analyse se rapportent à des échantillons, tel que 5A, 10A, 2A, eau mère (cyanuration intensive), alimentation flottation et entrée cyanuration.

#### Mode opératoire :

Après la filtration de l'échantillon, laver l'électrode par l'eau distillée, et Allumer l'appareil on met le liquide récupéré par la filtration dans un bécher et on introduit l'électrode du pH dans le bêche et on laisse l'opération jusqu'à la stabilité de valeur. Finalement on la note.

### 3-3. Granulométrie

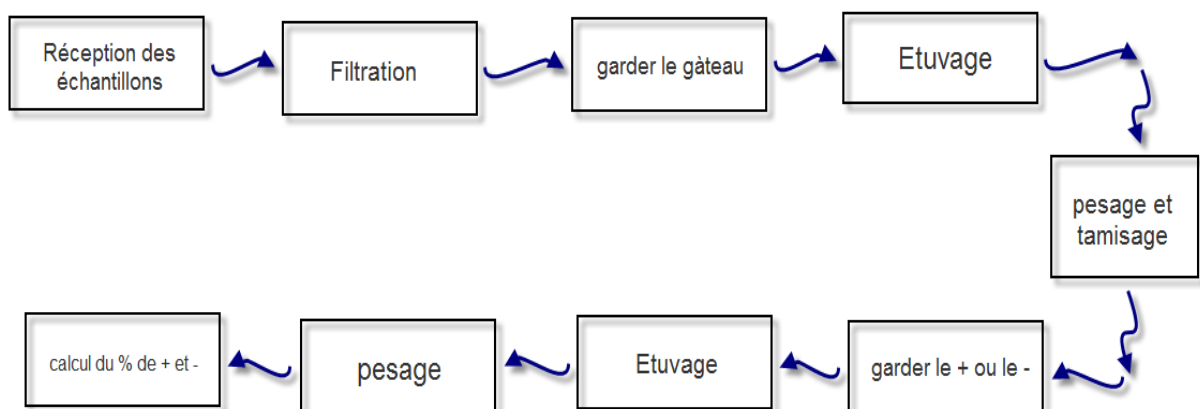
La granulométrie à deux objectifs : le premier est pour savoir la quantité d'Ag dans chaque tranche, le deuxième est déduire le pourcentage des grains dans la totalité de l'échantillon étudié (pour contrôler des machines utilisées à l'usine).

On regroupe les échantillons qui subissent la granulométrie, dans le tableau 5 suivant :

**Tableau5.** Types d'échantillons dont la granulométrie doit être suivie fréquemment

Granulométrie	Alim.flottation 100g	c.flotté 100g	Entré cyan 100g	Rejet flotté 150g	Rejet final 150g
Teneur en argent	Oui (+75 et -75)	Non (garder le + ou -)	Non (garder le + ou -)	Oui (+75 et -75)	Oui (+45 et -45)
% des grains	(poids de tranche /100)*100	(poids de tranche /100)*100	(poids de tranche /100)*100	(poids de tranche /150)*100	(poids de tranche /150)*100

#### Mode opératoire :

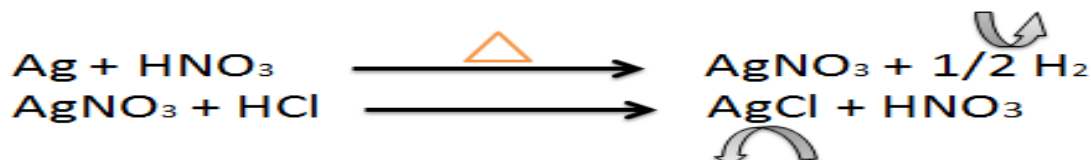


**Figure4.** Mode opératoire de la granulométrie

#### 4. Analyse par gravimétrie :

L'analyse gravimétrie décrit un ensemble de méthodes d'analyses chimiques quantitatives effectuées pour déterminer par pesée la masse d'un produit. Parmi les échantillons qui subissent la méthode de gravimétrie pour la détermination de son % en Ag on trouve : l'anode de fonderie, les CGF, les CGG et la presse (cément d'argent).

#### Réactions :



#### Mode opératoire :

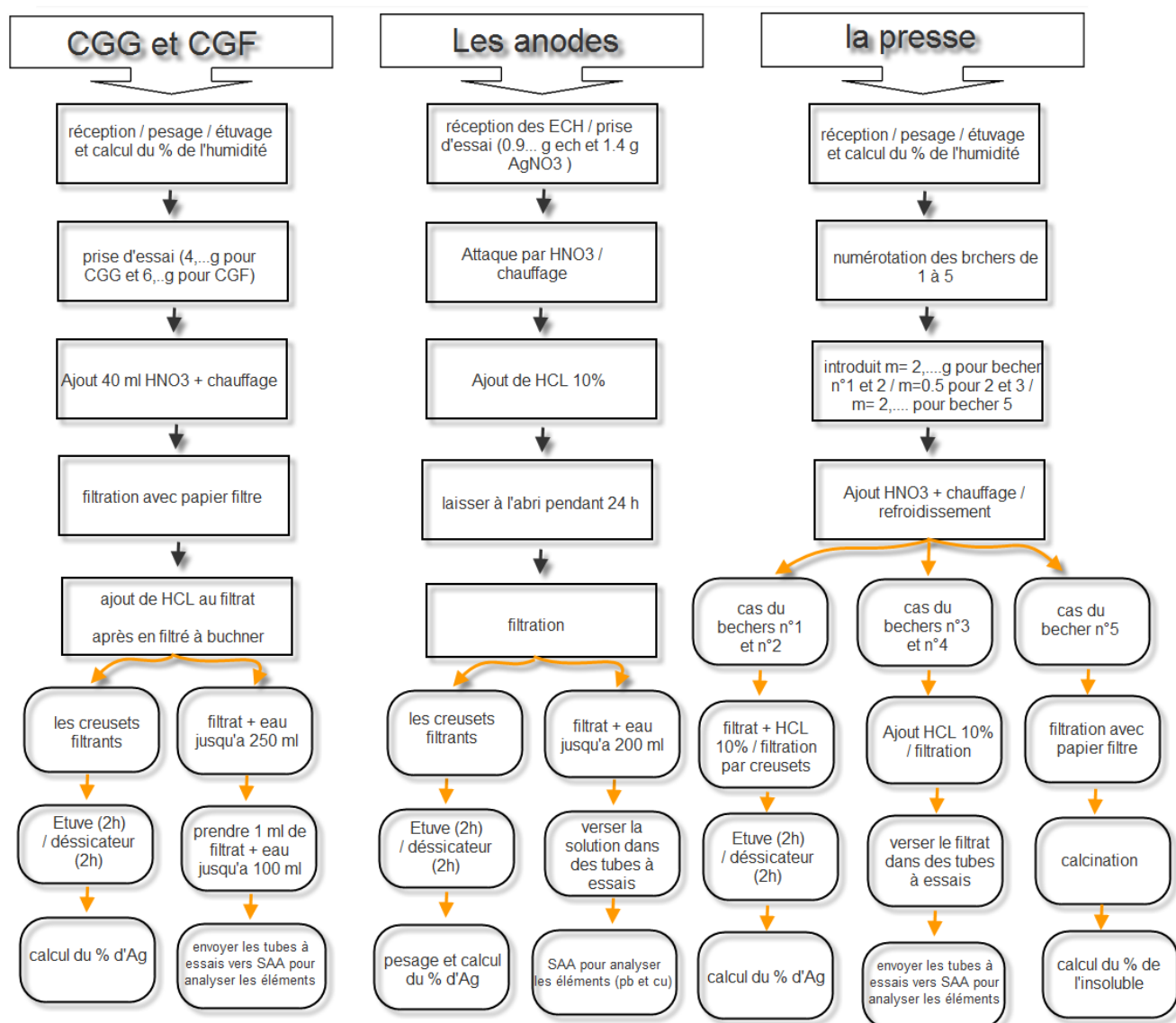


Figure5. Mode opératoire de l'analyse de CGG, CGF, les anodes et la presse

**NB :**

$$\text{Humidité} = (\text{PH}-\text{Ps})/\text{PH} * 100$$

$$\text{Ag \%} = (\text{PTS}-\text{PT})/\text{PE} * 0.753 * 100$$

$$\% \text{ insoluble} = (\text{p2}-\text{p1})/\text{PE} * 100$$

Avec

- ▶ PH: poids humide
- ▶ PS : poids sec
- ▶ PTS: poids de creusets contient (Agcl)
- ▶ PE: prise d'essai
  - ▶ PT : poids de creusets vides
  - ▶ M (Ag)/M (Agcl) = 0.753
- ▶ p1 : creusets vide
- ▶ p2: creusets contient le résidu

## 5. Analyse par spectrométrie

La spectrométrie d'absorption atomique à flamme (SAAF) constitue un outil privilégié d'analyse en industrie minière. La SAAF autorise le dosage d'éléments majeurs et traces dans divers types de substrats : végétaux, sols, sédiments, roches, aliments, déchets solides, effluents liquides, eaux souterraines, eaux de surface, eaux usées...

### 5-1. Principe

L'échantillon liquide contenant l'élément à doser est nébulisé dans une flamme. Dans cette dernière, les éléments sont vaporisés à l'état d'atomes neutres. On envoie à travers la flamme un rayonnement d'intensité  $I_0$  de longueur d'onde  $\lambda_t$  « la raie la plus intense ». Il reste une intensité  $I$ . on mesure le rapport ( $A = \log(I_0/I)$ ) qui est fonction de la concentration dans la flamme en atomes absorbants. l'intensité lumineuse du rayonnement est liée à la concentration des éléments par la loi de Beerr-Lanbert selon l'équation :

$$A = \log(I_0/I) = \epsilon * C * L$$

**A** : l'absorbance ou la densité optique

**$I_0$**  : L'intensité de lumière émise par la lampe.

**$I$**  : L'intensité de lumière arrivée au détecteur.

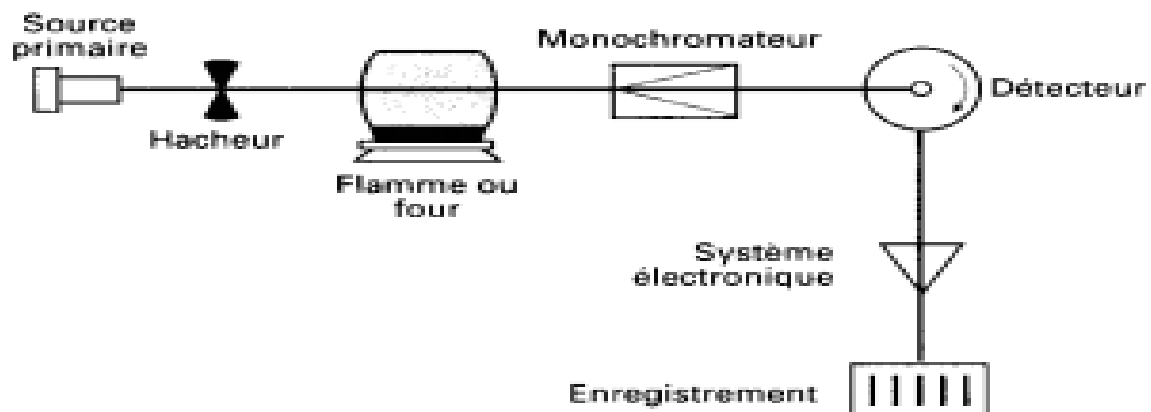
**$\epsilon$**  : la constante qui dépend de l'atome absorbant.

**C** : La concentration de la solution.

**L** : la longueur de la flamme



## 5-2. Appareillage



**Figure 6.** Schéma de base d'un appareil de spectrométrie AA.

Tout instrument d'absorption atomique contient les mêmes éléments de base (figure 6), à savoir :

- Une source de lumière (source primaire) qui produit une radiation caractéristique de l'élément à doser à la longueur d'onde  $\lambda_0$  ;
- Un système pour moduler le rayonnement provenant de la source ;
- Un atomiseur dont le rôle est de produire un nuage d'atomes à l'état fondamental ;
- Un monochromateur qui sert à éliminer toutes les radiations autres que celle à la longueur d'onde  $\lambda_0$  ;
- Un détecteur couplé à un système électronique pour enregistrer et traiter les signaux [2].

## 5-3. Avantages

- Haute sensibilité,
- Grande spécificité,
- Influence négligeable de la composition du milieu analysé,
- Rapidité,
- Faible quantité de substance nécessaire (1 ml de la solution peut suffire),
- Facilité de préparation des solutions étalons.

## 5-4. Inconvénients

- Nécessité d'utiliser pour chaque élément à doser une source caractéristique,
- Domaine d'application limité presque exclusivement aux métaux,
- Nécessité d'avoir des concentrations assez peu élevées,
- Nécessité enfin de faire passer l'échantillon en solution.

# Chapitre III

## Validation d'une Méthode d'Analyse d'Argent par Spectrométrie d'Absorption Atomique à Flamme

## A) ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

### Introduction :

La validation est l'ensemble des procédures destinées à démontrer que les résultats obtenus sont fiables et que la méthode est adaptée à l'application prévue. Toutes ces procédures passeront obligatoirement par des outils statistiques basés sur des tests d'hypothèses qui permettent de prendre des décisions à partir des résultats expérimentaux.

### 1. Critères de validation [3]

#### ❖ Spécificité

La spécificité d'une procédure analytique est sa capacité à permettre l'évaluation univoque de la substance à analyser, en présence de composés susceptibles de l'accompagner.

#### ❖ 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.

#### ❖ 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 (indication sur l'erreur systématique).

#### ❖ 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.

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) :** condition 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.

### ❖ 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. La limite de détection est généralement un paramètre des essais limites.

### ❖ Limite de quantification

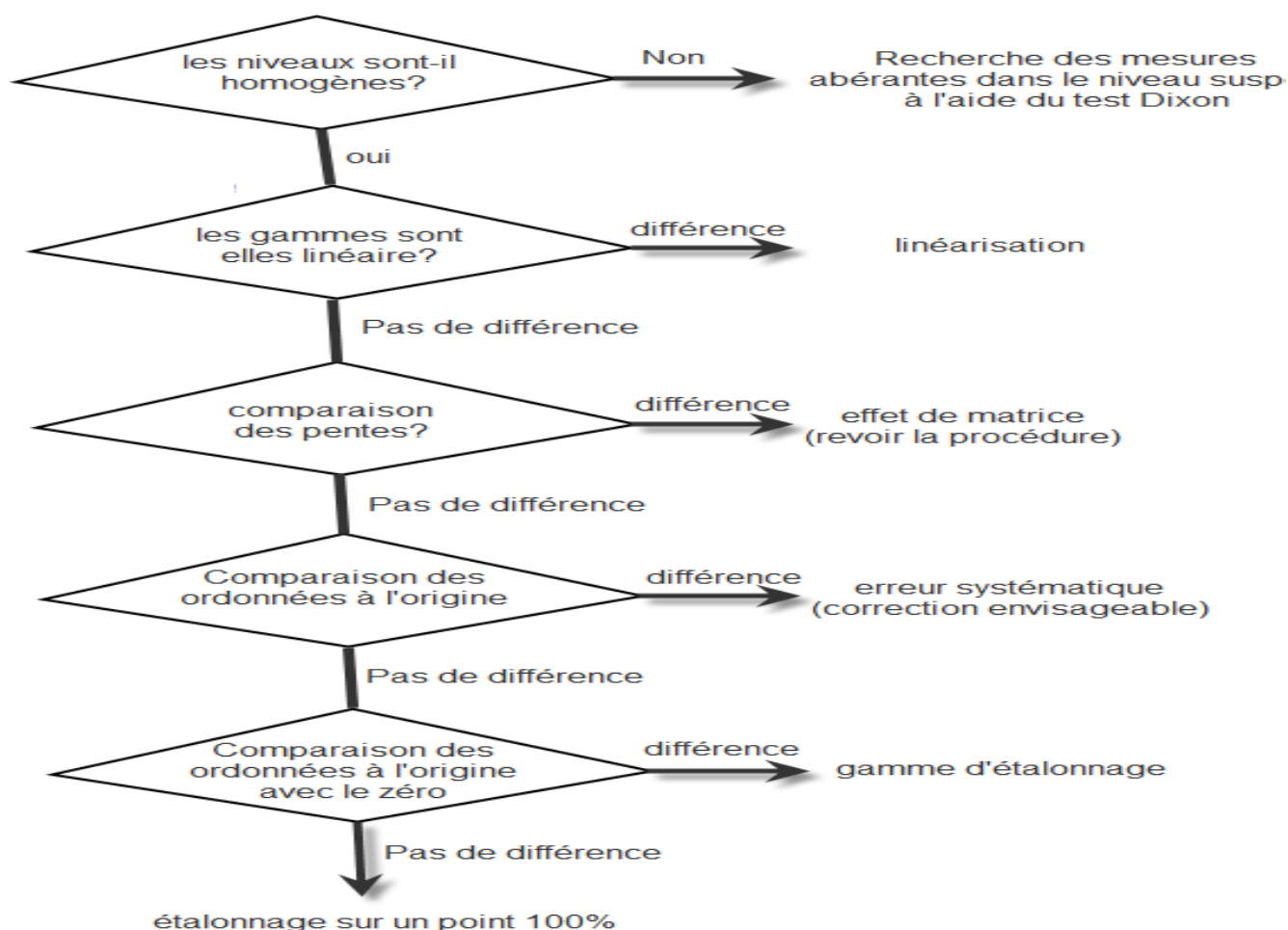
La limite de quantification d'une procédure analytique donnée est la plus petite quantité d'une substance à examiner dans un échantillon pouvant être dosée dans les conditions expérimentales décrites avec une fiabilité et une exactitude définies.

## 2. Etude statistique de la validation

### 2-1. Approche classique

#### 2-1-1. Etude de la linéarité

La stratégie statistique à suivre pour l'étude de la linéarité est résumé dans la figure ci-dessous :



*Figure7. Logigramme de linéarité*

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

La vérification de l'homogénéité des variances entre les différents niveaux se fait grâce au test de Cochran selon la relation suivante :

$$C_{cal} = \frac{S_{max}^2}{\sum_{i=1}^p S_i^2}$$

Si  $C_{cal} < C_{tab(\alpha, n, p)}$  le test est non significatif, l'ensemble des variances des différents niveaux peut être considéré comme homogène au risque  $\alpha$  de 5 %.

$C_{tab(\alpha, n}$  (nombre de répétition),  $p$  (nbr de niveau)) Est lu à partir de la table de Cochran.

### b. Régressions linéaires

Les relations de l'estimation des droites de régression linéaire sont regroupées dans le tableau 6 suivant :

**Tableau 6.** Paramètre statistique de droite de régressions

Paramètre et définition	Formule
Somme des carrés des écarts pour $X_{ij}$	$SCE_x = \sum \sum (X_{ij} - \bar{X})^2$
Somme des carrés des écarts pour $Y_{ij}$	$SCE_y = \sum \sum (Y_{ij} - \bar{Y})^2$
Somme des produits des écarts	$SPE_{xy} = \sum \sum (X_{ij} - \bar{X})(Y_{ij} - \bar{Y})$
La pente (a)	$a = SPE_{xy} / SCE_x$
L'ordonnée à l'origine (b)	$b = \bar{Y} - a\bar{X}$
Coefficient de corrélation : r	$r = SPE_{xy} / \sqrt{SCE_x * SCE_y}$
Ecart type de la pente $S_a$	$S_a = \sqrt{S_r^2 / SCE_x}$
Ecart type de l'ordonnée à l'origine $S_b$	$S_b = \sqrt{S_r^2 (\frac{1}{N} + \bar{X}^2 / SCE_x)}$
Ecart type des résidus $S_r$	$S_r = \sqrt{(SCE_y - aSPE_{xy}) / (N - 2)}$
Intervalles de confiance pour la pente	$IC = a \pm t(95\%, N-2) * S_a$
Intervalles de confiance pour l'ordonnée à l'origine	$IC = b \pm t(95\%, N-2) * S_b$
N : nombre total des mesures	$N = n * p$
t (95%, N-2) est le coefficient de Student pour un seuil de confiance de 95% et N-2 degrés de liberté. P : nombre de niveau et n : nombre de répétition	

### c. Vérification de l'existence d'une pente significative

L'utilisation de test de Fisher nous permet de vérifier l'existence d'une pente significative (régression acceptable), c'est-à-dire, s'assurer que la pente prouvant de la régression et non des erreurs résiduelles.

$$F_l = \frac{S_l^2 \text{ variance de régression (linéaire)}}{S_r^2 \text{ variance résiduelle}} \quad \text{avec} \quad S_r^2 = \frac{SCE_r}{N-2} \quad \text{et} \quad S_l^2 = \frac{SCE_l}{1}$$

$SCE_r = \sum_{i=1}^p \sum_{j=1}^n (Y_{ij} - \bar{Y})^2$  : Somme des carrés des écarts résiduels

$SCE_l = \sum_{i=1}^p \sum_{j=1}^n (Y^{ij} - Ybar)^2$  : Somme des carrés des écarts dus à la régression

$$Y^{ij} = aX_{ij} + b$$

Si  $F_l$  est supérieur à  $F(\alpha, 1 ; N-2)$  lu sur la table de Fisher, donc le test est significatif.

On conclut l'existence d'une pente, et par suite une dépendance linéaire au seuil de probabilité considéré.

C'est le contraire on ne peut pas valider le modèle linéaire. (Chercher un autre modèle)

#### d. Vérification de la validité de la droite de régression

Ce test consiste à vérifier la validité de la droite de régression. C'est-à-dire s'assurer que la variance caractérisant l'erreur due au modèle est bien inférieure à celle expérimentale.

$$F_{nl} = \frac{S_{nl}^2 \text{ variance due à l'erreur du modèle}}{S_e^2 \text{ variance expérimentale}} \quad \text{avec} \quad S_e^2 = \frac{SCE_e}{N-p} \quad \text{et} \quad S_{nl}^2 = \frac{SCE_{nl}}{p-2}$$

$SCE_e = \sum_{i=1}^p \sum_{j=1}^n (Y_{ij} - Y_{i\bar{j}})^2$  : Somme des carrés des écarts due à une erreur expérimentale

$SCE_{nl} = \sum_{i=1}^p \sum_{j=1}^n (Y_{i\bar{j}} - Y^{ij})^2$  : Somme des carrés des écarts dus à une erreur de modèle

Si  $F_{nl}$  est inférieur à  $F(\alpha, p-2 ; N-2)$  lu sur la table de Fisher, donc le test n'est pas significatif. On conclut que l'erreur du modèle est négligeable. Le domaine de linéarité est considéré comme valide au seuil de probabilité considéré.

Si le cas contraire, le domaine choisi n'est pas linéaire. (Il faut le réduire)

#### e. Comparaison des droites D1 (sans matrice) et D2 (avec matrice)

*Tableau7. Test de comparaison des droites de régression*

Test	formule	Conclusion
Comparaison des pentes	$t = \frac{ a_1 - a_2 }{\sqrt{S_{a_1}^2 + S_{a_2}^2}}$	Si $t < t[95\%, (N=N_1+N_2) - 4]$ les pentes ( $a_1$ et $a_2$ ) ne sont pas significativement différentes au risque de 5%, C à d qu'il n'y a pas d'effet de matrice.
Comparaison des ordonnées à l'origine	$t = \frac{ b_1 - b_2 }{\sqrt{S_{b_1}^2 + S_{b_2}^2}}$	Si $t < t[95\%, (N=N_1+N_2) - 4]$ les ordonnées à l'origine ( $b_1$ et $b_2$ ) ne sont pas significativement différentes au risque de 5%, C à d qu'il n'y pas d'effet systématique.
Comparaison des ordonnées à l'origine avec Zéro	$t_1 = \frac{ b_1 }{\sqrt{S_{b_1}^2}}$ et $t_2 = \frac{ b_2 }{\sqrt{S_{b_2}^2}}$	Si $t < t[95\%, N- 2]$ les ordonnées à l'origine de la droite étudiée (D1 ou D2) n'est pas significativement différente de zéro au risque de 5%, dans ce cas, on peut calibrer avec un seul point à 100 %. si non on doit calibrer avec une gamme (deux point au minimum).

## f. Calcul de la limite de détection et la limite de quantification

$$LQ = \frac{10 S_b}{b} \quad LD = \frac{3 S_b}{b} \quad \text{Selon l'approche classique}$$

### 2-1-2. Etude de la fidélité

#### a. Vérification de l'homogénéité des variances

Cette vérification est effectuée par le test de Cochran.

#### b. Vérification de l'homogénéité des moyennes

Elle se fait par le test de Grubbs simple, on cherche l'existence ou non, d'une moyenne de recouvrements suspecte ou aberrante.

$$\frac{(|\bar{y}_i - \bar{Y}|)}{s_{\bar{y}_i}} < G(\alpha; p) \text{ lue dans le tableau de Grubbs simple}$$

Avec  $\bar{y}_i$ : moyenne de la série suspectée (max ou min)

$\bar{Y}$ : Moyenne des moyennes.

$s_{\bar{y}_i}$ : L'écart-type déterminé sur les p moyenne.

Si cette inégalité est vérifiée, alors la moyenne testée est considérée correcte au seuil de probabilité de 5%. Sinon, la moyenne est dite suspecte ou aberrante selon le seuil considéré (5%).

#### c. Estimation de l'écart type de répétabilité et de la fidélité intermédiaire

**Tableau 8.** Paramètres statistiques de l'étude de la fidélité

Paramètre et définition	Formule
Ecart-type de répétabilité : $S_r$	$S_r = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n S_i^2}{p}}$
Ecart-type de la fidélité intermédiaire : $S_{FI}$	$S_{FI} = \sqrt{S_r^2 + S_L^2} \text{ avec } S_L^2 = \frac{S_d^2 - S_r^2}{n} \text{ si } S_L^2 < 0; S_{FI} = S_r$ $\text{et } S_d^2 = \left(\frac{1}{p-1}\right) * [\sum_{i=1}^n (\bar{Y}_i - \bar{Y})^2]$
Seuil de répétabilité : $r$	$r = t(95\% ; N-p) * \sqrt{2} * S_r = 2.83 * S_r$
Seuil de la fidélité intermédiaire : $FI$	$FI = t(95\% ; N-p) * \sqrt{2} * S_{FI} = 2.83 * S_{FI} \text{ Si } FI < r ; FI = r$
Coefficient de répétabilité : $CV_r$	$CV_r = \left(\frac{S_r}{moy}\right) * 100$
Coefficient de fidélité intermédiaire : $CV_{FI}$	$CV_{FI} = \left(\frac{S_{FI}}{moy}\right) * 100$

### 2-1-3. Etude de la justesse

L'étude de la justesse est réalisée après avoir vérifié que la linéarité de deux droites (sans matrice et avec matrice) est satisfaisante et les deux droites sont superposables.

Après vérification, il est nécessaire de calculer le recouvrement R% pour chaque quantité trouvée en utilisant la formule suivante :

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

#### a. Vérification de l'homogénéité des variances de recouvrement (test de Cochran)

#### b. Test d'homogénéité des moyennes

Dans ce test on vérifie l'homogénéité des variances de recouvrement, on procède par une analyse D'ANOVA.

#### c. Estimation du recouvrement moyen et de son intervalle de confiance

Le recouvrement moyen R% moy et son intervalle de confiance IR sont calculés selon les formules suivantes :

$$IR_{\text{moy}} = R\%_{\text{moy}} \pm \frac{t(\alpha, N-1)}{\sqrt{N}} * ST \quad \text{avec} \quad ST = \sqrt{\frac{\sum \sum (Y_{ij} - Y_{\text{moy}})^2}{N-1}}$$

ST : écart-type estimé total.

$t(\alpha, N-1)$  lu dans la table de Student (N : nombre de mesure ;  $\alpha$  : Le seuil de probabilité considéré)

## 2-2. Profil d'exactitude (erreur totale)

### 2-2-1. Principe

L'exactitude d'une procédure analytique exprime l'étroitesse de l'accord entre la valeur de référence et la valeur trouvée.

$$X_i = \mu_T + \text{justesse} + \text{Fidélité}$$

$$X_i - \mu_T = \text{justesse} + \text{Fidélité}$$

$$X_i - \mu_T = \text{Exactitude (ISO)}$$

$$X_i - \mu_T = \text{Erreur totale}$$

$$| X_i - \mu_T | < \lambda \iff \text{erreur totale} < \lambda \quad \lambda = \text{limite d'acceptation (ex : } \pm 15 \% \text{)}$$

Cette méthodologie s'appuie sur deux concepts complémentaires.



- La limite d'acceptabilité qui sert à chiffrer les objectifs de la méthode, C'est le seuil de performance globale fixé par l'utilisateur du résultat, dans la plupart du temps, elle s'exprime comme un pourcentage autour de la valeur de référence.
- L'intervalle de tolérance ( $\beta$  -IT) qui délimite un intervalle dans lequel se trouvera une proportion moyenne  $\beta$  % de futures mesures.

### **2-2-2. Avantages de l'approche de l'erreur totale**

- Elle est considérée comme une approche globale qui peut être appliquée quelque soit le domaine d'activité et la matrice étudiée.
- Estimation de l'incertitude de mesure sur la base des données de validation.
- Elle permet de générer différents modèles d'étalonnage et de choisir le plus adéquat.

### **2-2-3. Etapes de la validation analytique basée sur le concept de l'erreur totale**

- 1- Réalisation des expériences sur deux gammes :
  - ✓ Une gamme d'étalonnage (sans matrice)
  - ✓ Une gamme de validation (avec matrice)
- 2- Alignement des observations,
- 3- Sélection des limites d'acceptation en fonction des contraintes du secteur d'activité.
- 4- Choix du modèle adéquat après génération de plusieurs modèles d'étalonnage.
- 5- Calcul des concentrations retrouvées par prédiction inverse.
- 6- Calcul de la 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 du profil d'exactitude.

### **2-2-4. Calcul de la justesse, la fidélité et l'intervalle de tolérance**

#### **➤ Justesse**

Biais absolu : (ppm) = Moyenne niveau (concentration calculée) – concentration introduite

Biais relatif : (%) = (Biais absolu / concentration introduit) \*100

Taux de recouvrements : R (%) = (concentration calculée / concentration introduit) \*100

➤ **Fidélité**

L'estimation de la variance intra-série donne une estimation de la variance de répétabilité tandis que la somme des estimations des variances intra-et inter-série donne une estimation de la variance de fidélité intermédiaire :

$$\text{On a } CM_{b(inter)} = \frac{SCE_b}{p-1} \quad \text{et} \quad CM_e = CM_{w(intra)} = \frac{SCE_w}{p(n-1)}$$

L'estimation d'ANOVA de chaque niveau

$$S_{b(inter)}^2 = \frac{CM_b - CM_w}{n} \quad \text{et} \quad S_w^2(intra) = CM_w$$

$$\text{Si } CM_w < CM_b \quad \text{on a } S_r^2 = CM_w \quad \text{et} \quad S_{FI}^2 = S_w^2 + S_b^2$$

$$\text{On a donc } CV_r = \left(\frac{S_w}{\bar{x}}\right) * 100 \quad \text{et} \quad CV_{FI} = \left(\frac{S_{FI}}{\bar{x}}\right) * 100$$

$$\text{Si } CM_w > CM_b \quad \text{donc } S_b^2 = 0 \quad \text{et} \quad S_{FI} = S_T$$

➤ **Intervalle de tolérance**

$$LiS = \text{Biais } \% \pm (Qt(v; (1+\beta)/2) * \sqrt{(1 + (1/np)B_j^2)}) * CV_{FI}$$

$$\text{Avec } B_j = \sqrt{\left(\frac{R_j+1}{nR_j+1}\right)} \quad R_j = \frac{S_b^2}{S_w^2} \quad \text{et} \quad Qt = \text{loi. student. Inverse } ((1+\beta)/2 ; v)$$

$$v = [(R_j+1)^2 / (((R_j+1/n)^2 / (p-1)) + ((1-(1/n)) / (n*p)))]$$

## B) Etude expérimentale

### 1. Objectif

L'objectif de cette étude est d'effectuer une validation statistique de la méthode d'analyse d'Argent par la spectroscopie d'absorption atomique à flamme (type Perkin Elmer), en se référant sur deux Approches :

- L'approche classique.
- Profil d'exactitude.

Au cours de cette étude, on se limitera à la validation de la méthode d'analyse d'argent liquide (AgL).

### 2. Etude préliminaire et détermination du domaine d'application

#### 2-1. Solutions étalons

- Une solution d'étalon de l'argent est préparée par dissolution d'une ampoule de concentration 1g Ag dans un litre d'eau distillée pour avoir un standard de concentration 1000 ppm.
- 10ml de cette solution est dilué dans 90 ml d'eau distillé pour avoir une solution fille de concentration théorique en argent égale à 100 ppm, à partir de laquelle on effectue la gamme de la linéarité.
- Pour préparer une solution de concentration N ppm, on prélève N ml dans la solution étalon fille de 100ppm, on le verse dans une fiole jaugée de 100 ml, puis on ajoute 50ml d'eau distillée et on complète par NaCN (2g/l) jusqu'au trait jauge.

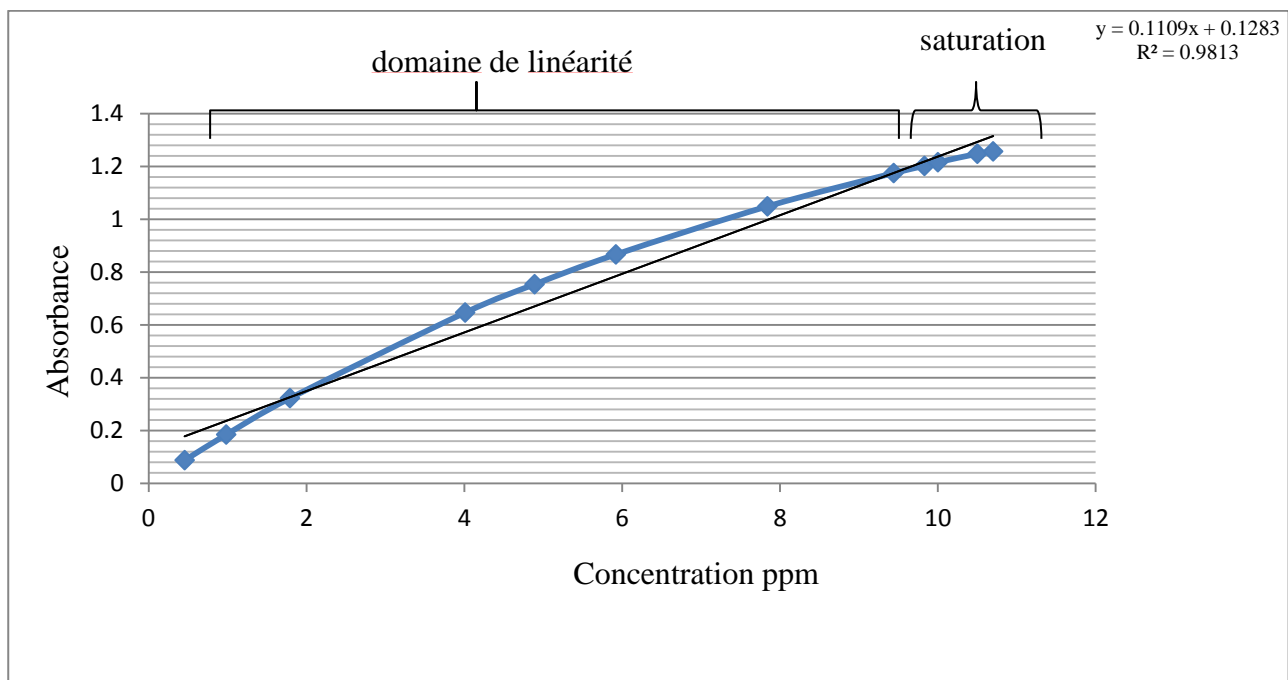
#### 2-2. Domaine de linéarité

La détermination de l'intervalle de linéarité dépend de la qualité de la régression statistique, et évalué à partir du coefficient de détermination  $R^2$  qui représente le pouvoir explicatif du modèle de régression retenu. Le tableau 9 suivant représente les résultats obtenus :

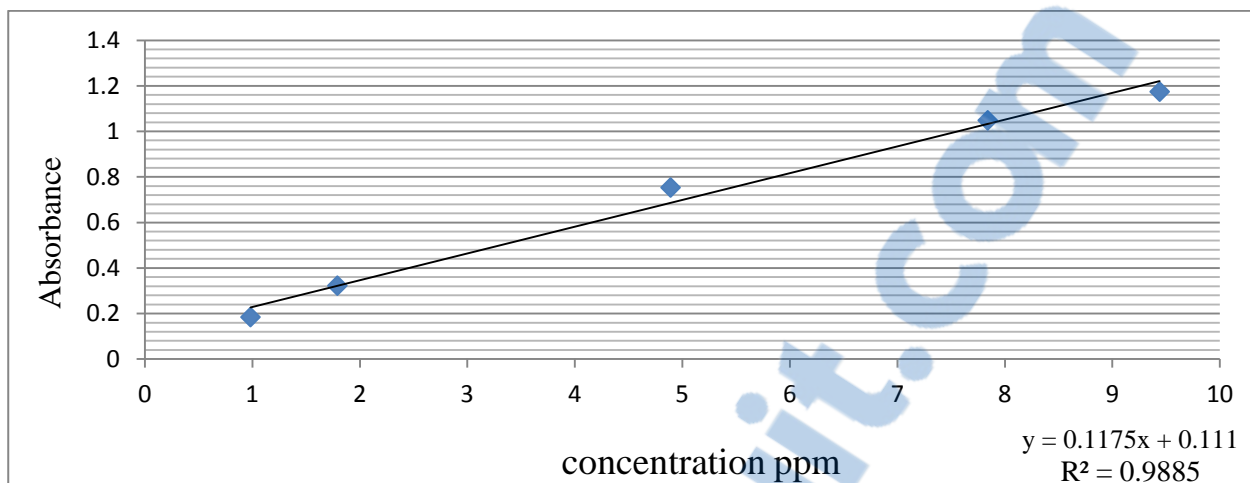
**Tableau9.** Résultats obtenus à partir de la gamme d'étalonnage

N° solution	Concentration en ppm	Absorbance
1	0.5	0.088
2	1	0.185
3	2	0.323
4	4	0.647
5	5	0.754
6	6	0.867
7	8	1.049
8	10	1.175
9	10.5	1.202
10	11	1.216
11	11.5	1.248
12	12	1.257

Les deux graphiques suivant rapportent les valeurs trouvées expérimentalement :



**Figure8.** Courbe de linéarité d'une gamme s'étendant entre 0.5 et 12 ppm d'argent



**Figure9.** Courbe de linéarité d'une gamme s'étendant entre 1 et 10 ppm d'argent

En prenant les absorbances entre 0.5 et 12 ppm, nous obtenons un domaine de linéarité avec un coefficient de détermination  $R^2$  égale à 0.9813. Pour obtenir une meilleur sensibilité et un meilleur coefficient  $R^2$ , nous avons écarté les 4 deniers points et le premier point, et nous avons obtenu une linéarité meilleure que la première, avec un coefficient de détermination  $R^2 = 0.9885$ . Donc on doit choisir l'intervalle de concentration s'étalant entre 1 et 10 ppm en argent.

### 3. Validation par l'approche classique

#### 3-1. Etude de la linéarité

##### a. Gamme d'étalonnage (sans matrice)

La méthode de préparation des étalons est présentée dans le tableau 10 suivant :

**Tableau10.** Gamme d'étalonnage (sans matrice)

concentrations (ppm)	Méthode de préparation
1	- Introduire 1ml de la solution étalon fille d'argent (100ppm) et 50ml de l'eau distillée et compléter avec NaCN jusqu'à 100 ml.
2	- Introduire 2ml de la solution étalon fille d'argent (100ppm) et 50ml de l'eau distillée et compléter avec NaCN jusqu'à 100ml
5	- Introduire 5ml de la solution étalon fille d'argent (100ppm) et 50ml de l'eau distillée et compléter avec NaCN jusqu'à 100ml.
8	- Introduire 8ml de la solution étalon fille d'argent (100ppm) et 50ml de l'eau distillée et compléter avec NaCN jusqu'à 100ml
10	- Introduire 10ml de la solution étalon fille d'argent (100ppm) et 50ml de l'eau distillée et compléter avec NaCN jusqu'à 100ml

### b. Gamme de validation (avec matrice)

On effectue le même mode opératoire que celui de la gamme d'étalonnage, en ajoutant au départ 1 ml d'eau traitée (eau usée).

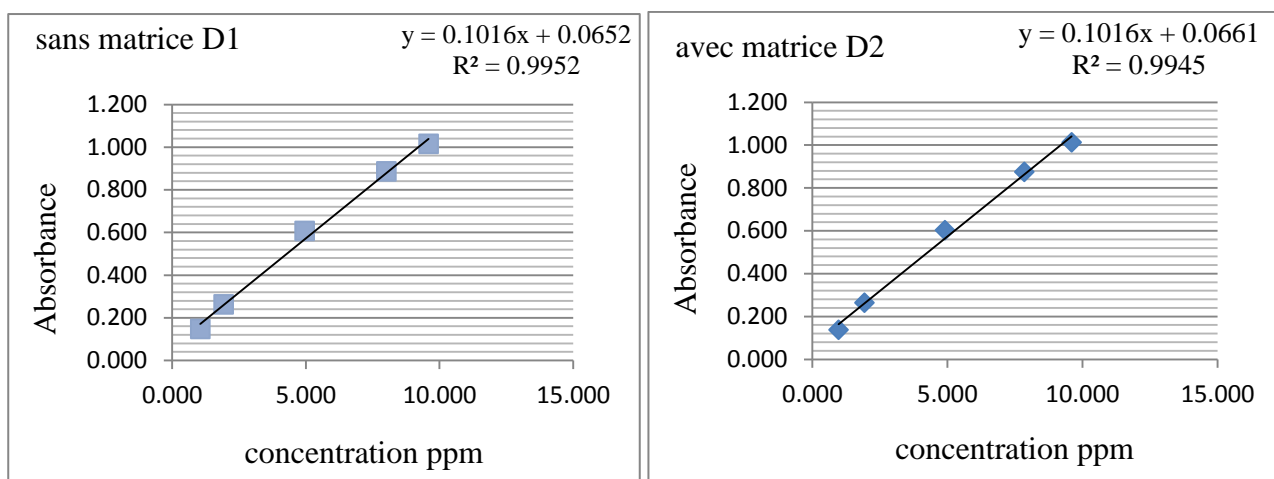
La matrice = les eaux usées prélevées au niveau des filtres presses.

Les concentrations et les absorbances lues par la spectroscopie d'absorption atomique pour chaque niveau de concentration (même mesure répétée 2 fois dans des jours différents), ainsi que leurs moyennes pour chaque niveau sont regroupées dans les deux tableaux suivant:

**Tableau11.** Données brutes de deux gammes (sans et avec matrice)

sans matrice						avec matrice					
niveau	X <sub>ij</sub>	Y <sub>ij</sub>	Y <sub>i</sub>	moy X <sub>ij</sub>	si <sup>2</sup>	niveau	X <sub>ij</sub>	Y <sub>ij</sub>	Y <sub>i</sub>	moy X <sub>ij</sub>	si <sup>2</sup>
1	1.11	0.133	0.148	0.142	0.00018633	1	0.962	0.117	0.138	0.136	0.00036633
	0.962	0.15					0.980	0.154			
	1.08	0.16					0.963	0.144			
2	1.98	0.229	0.263	0.225	0.00088033	2	1.933	0.225	0.265	0.220	0.00121033
	1.89	0.285					1.922	0.290			
	1.9	0.274					1.927	0.279			
5	5.04	0.52	0.607	0.486	0.005833	5	5.013	0.518	0.603	0.486	0.00571733
	4.93	0.663					4.902	0.662			
	4.89	0.638					4.807	0.630			
8	8.25	0.777	0.886	0.788	0.00904633	8	7.933	0.754	0.875	0.779	0.01129733
	7.85	0.95					7.832	0.952			
	7.93	0.932					7.777	0.920			
10	9.33	0.867	1.015	0.962	0.01650433	10	9.833	0.892	1.013	0.965	0.01110533
	9.52	1.088					9.412	1.082			
	9.92	1.091					9.557	1.066			

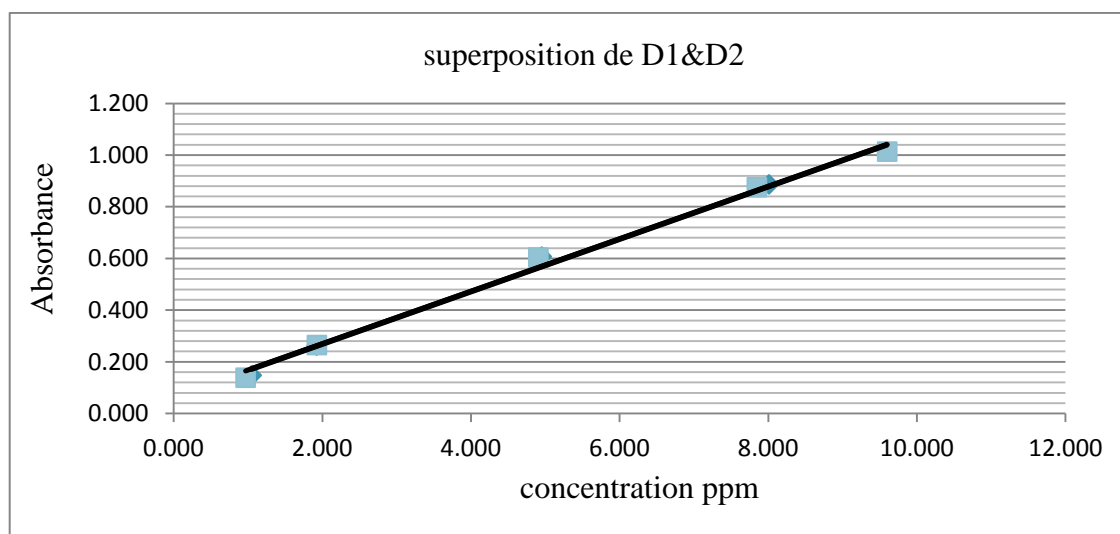
La droite de la variation de la concentration en fonction de l'absorbance de deux droites est représentée dans les figures ci-dessous :



**Figure10.** Droites de régressions (D1 & D2)

Les deux droites de régression ont un coefficient de détermination  $R^2$  de 99%. Donc on peut dire qu'elles sont linéaires.

La figure ci-dessous présente la superposition des deux droites de régressions (D1&D2) :



**Figure11.** Superposition de D1&D2

La figure 11 montre que les deux droites se superposent parfaitement, donc on peut conclure qu'il n'ya pas d'effet de matrice.

### c. Vérification de l'homogénéité des variances

**Tableau12.** Test de l'homogénéité des variances

Test de cochran (sans matrice)				Test de cochran (avec matrice)			
$S^2$	Somme $S^2$	C calculé	C (5%, 3,4)	$S^2$	Somme $S^2$	C calculé	C (5%, 3,4)
0.01650	0.0324	0.5086	0.746	0.01129	0.02969	0.3804	0.746

C calculé < C critique (table cochran) donc le test non significatif, les variances des différents niveaux peuvent être considéré comme homogènes au seuil de probabilité de 5 %.

#### d. Calcul des paramètres et estimation des droites de régression linéaire D1 & D2

Via le logiciel Excel et à l'aide des relations détaillées dans la partie bibliographique, on détermine la somme des carrés des écarts à la moyenne des concentrations (SCE<sub>x</sub>), la somme des carrés des écarts à la moyenne des absorbances (SCE<sub>y</sub>), et la somme des produits des écarts de la concentration et de l'absorbance (SCE<sub>xy</sub>) et d'autre paramètres des deux droites D1 et D2. Les résultats obtenus sont regroupés dans les tableaux ci-dessous :

**Tableau13.** Paramètres de la droite D1 (sans matrice)

calculs des paramètres de la droite D1						
xbar	ybar	SCE <sub>x</sub>	SCE <sub>y</sub>	SPE <sub>xy</sub>	Sr <sup>2</sup>	N
5.10546667	0.5838	165.713796	1.7797744	16.8061384	0.00579632	15
a <sub>1</sub> (pente)	Sa <sub>1</sub> <sup>2</sup> (ETypea <sub>1</sub> )	b0(ordon à l'ori)	Sb <sub>1</sub> <sup>2</sup>	r <sub>1</sub>		
0.10141665	3.4978E-05	0.06602066	0.00129815	0.97860206		
Détermination des intervalles de confiance						
a <sub>1</sub>	Sa <sub>1</sub>	N	t(95%)	t(95%*Sa <sub>1</sub> )	a <sub>1</sub> min	a <sub>1</sub> max
0.10141665	0.00591421	15	2.16036865	0.01277687	0.08863978	0.11419352
b <sub>1</sub>	Sb <sub>1</sub>	N	t(95%)	t(95%*Sb <sub>1</sub> )	b <sub>1</sub> min	b <sub>1</sub> max
0.06602066	0.03602981	15	2.16036865	0.07783766	-0.011817	0.14385833

**Tableau14.** Paramètres de la droite D2 (avec matrice)

calculs des paramètres de la droite D2						
xbar	ybar	SCE <sub>x</sub>	SCE <sub>y</sub>	SPE <sub>xy</sub>	Sr <sup>2</sup>	N
5.0502	0.579	165.02066	1.769524	16.676333	0.00648307	15
a <sub>2</sub>	Sa <sub>2</sub> <sup>2</sup>	b <sub>2</sub>	Sb <sub>2</sub> <sup>2</sup>	r <sub>2</sub>		
0.10105603	3.9286E-05	0.06864683	0.00143419	0.97589517		
Détermination des intervalles de confiance						
a <sub>2</sub>	Sa <sub>2</sub>	N	t(95%)	t(95%*Sa <sub>2</sub> )	a <sub>2</sub> min	a <sub>2</sub> max
0.10105603	0.00626789	15	2.16036865	0.01354095	0.08751508	0.11459698
b <sub>2</sub>	Sb <sub>2</sub>	N	t(95%)	t(95%*Sb <sub>2</sub> )	b <sub>2</sub> min	b <sub>2</sub> max
0.06864683	0.03787066	15	2.16036865	0.08181459	-0.01316775	0.15046142



**Tableau15. Paramètres des deux droites D1 et D2**

	sans matrice	avec matrice
Pente des droites $a_1$ et $a_2$	0.101	0.101
Variance de la pente des droites $S^2a$	0.0000349	0.0000392
ordonnées à l'origine des droites $b_1$ et $b_2$	0,066	0.068
Variance des ordonnées à l'origine $S^2b$	0.00129	0.0014
Variance résiduelle $S^2r$	0.00579	0.0064
Limite de détection LD en ppm	0.058	
limite de quantification LQ en ppm	0.195	

**e. Comparaison des pentes  $a_1$  et  $a_2$  et des ordonnées à l'origine  $b_1$  et  $b_2$**

La comparaison des deux pentes et d'ordonnées à l'origine se fait par un test de student :

**Tableau16. Comparaison des pentes et des ordonnées à l'origine**

comparaison des pentes			comparaison des ordonnées à l'origine		
test de student	t calculée	t(95%;N-4=26)	test de student	t calculée	t(95%,26)
	0.042	2.055		0.050	2.055
t calculée < à t(5%,26) donc les pentes ( $a_1$ et $a_2$ ) ne sont pas significativement différentes au seuil de 5% c'est à dire qu'il n'y a pas d'effet de matrice.			t calculée < à t(5%,26) donc les ordonnées à l'origine ( $b_1$ et $b_2$ ) ne sont pas significativement différentes au seuil de 5% c'est à dire qu'il n'y a pas d'effet de systématique.		

**f. Comparaison des ordonnées à l'origine avec zéro**

**Tableau17. Comparaison des ordonnées à l'origine avec zéro**

comparaison de l'ordonnées à l'origine $b_1$ avec 0			comparaison de l'ordonnées à l'origine $b_2$ avec 0		
test de student ( $b_1$ )	t calculée	t(95%,N-2=13)	test de student( $b_2$ )	t calculée	t(95%,13)
	1.832	2.160		1.812	2.160

t calculée < t(95%) donc l'ordonnées à l'origine de la droite étudié ( $D_1$  &  $D_2$ ) n'est pas significativement différente de zéro au seuil de 5%. On doit alors calibrer avec un seul point à 100%.

### g. Test de l'existence d'une pente significative par le test F de Fisher (ANOVA)

Via le logiciel Excel et à l'aide des relations détaillées dans la partie bibliographique, on détermine la somme des carrés des écarts résiduelle ( SCER), la somme des carrés des écarts due à la régression (SCEI). Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau 18 ci-dessous :

**Tableau18.** Vérification de l'existence d'une pente significative (anova)

sans matrice	source var	SCE	DDL	VARIANCE	FI	F(5%,1,13)	p-value
	Résiduelle	0.075	13	0.005			
	Régression	1.704	1	1.704	294.052	4.667	2.6212E-10
	totale	1.779	14	1.710			
avec matrice	source var	SCE	DDL	VARIANCE	FI	F(5%,1,13)	p-value
	Résiduelle	0.084	13	0.006			
	Régression	1.685	1	1.685	259.945	4.667	5.6484E-10
	totale	1.769	14	1.691			

On a d'après les résultats de tableau ci-dessus pour les deux cas (sans matrice & avec matrice),  $FI > F(5\%,1,13)$ , donc le test est significatif. On conclut à l'existence d'une pente significative, donc il existe une dépendance linéaire au seuil de 5 %.

### h. Test de la validité de la droite de régression par le test de Fisher

Via le logiciel Excel et à l'aide des relations détaillés dans la partie bibliographique, on détermine la somme des carrés des écarts résiduelle (SCER), la somme des carrés des écarts due à une erreur expérimentale (SCEe), et la somme des carrés des écarts dus à une erreur de modèle (SCEnl). Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau ci-dessous :

**Tableau19.** Vérification de la validité de la droite de régression

sans matrice	sources variation	SCE	DDL	Variance	Fnl	F(5%,3,10)
	résiduelle	13.708	13	1.054		
	expérimentale	6.892	10	0.689		
	erreur modèle	6.816	3	2.272	3.297	3.708
avec matrice	sources variation	SCE	DDL	Variance	Fnl	F(5%,3,10)
	résiduelle	13.512	13	1.039		
	expérimentale	6.798	10	0.679		
	erreur modèle	6.714	3	2.238	3.29200831	3.708

D'après les résultats de tableau ci-dessus pour les deux cas (sans matrice & avec matrice), on a  $Fnl < F(5\%,3,10)$ , donc le test n'est pas significatif. Alors l'erreur du modèle est négligeable.

Le domaine de linéarité est considéré valide au seuil de 5 %.

### Conclusion :

D'après cette étude statistique de la linéarité, on conclut que notre méthode est linéaire.

### 3-2. La fidélité

L'étude de la fidélité est réalisée avec une concentration de 5 mg/ml d'étalons d'Ag. Sur Cinq échantillons préparés au préalable pour effectuer les analyses nécessaires. Cette opération est répétée deux autres fois durant deux jours différents.

L'ensemble des résultats obtenus sont classés dans le tableau ci-dessous :

*Tableau20. Données brutes et paramètres de la fidélité*

séries	essai	qté introd,(mg/l)	absorbance	qté retrouvée	R %	Rmoyi	si <sup>2</sup>
1	1	4.82	0.501	4.855	100.743	100.751	0.034
	2	4.81	0.5	4.846	100.751		
	3	4.89	0.507	4.914	100.490		
	4	4.8	0.499	4.836	100.759		
	5	4.74	0.494	4.788	101.012		
2	1	4.79	0.648	4.818	100.594	100.498	0.016
	2	4.79	0.647	4.811	100.438		
	3	4.81	0.65	4.833	100.485		
	4	4.78	0.647	4.811	100.649		
	5	4.84	0.653	4.855	100.323		
3	1	4.9	0.639	4.897	99.952	99.959	0.005
	2	4.92	0.641	4.912	99.857		
	3	4.87	0.635	4.867	99.938		
	4	4.88	0.637	4.882	100.047		
	5	4.89	0.638	4.890	100.000		
					100.403	0.404	
					Moyenne	Ecart type	

**NB :** à partir de l'étude de la linéarité on trouve qu'il faut calibrer avec un seul point à 100%, donc on fait la régression sur chaque série des données brutes de niveau 3 (5 mg/l) de la gamme d'étalonnage de l'étude de la linéarité. La pente et l'ordonnée à l'origine de chaque série est utilisé pour calculer les concentrations retrouvées des données brutes de la justesse et de la fidélité.

*Tableau21. Coefficients de calibration*

série 1		série 2		série 3	
concentration	Absorbance	Concentration	Absorbance	Concentration	Absorbance
0	0	0	0	0	0
5.04	0.52	4.93	0.663	4.89	0.638
a	b	a	b	a	b
0.1031	1.1102E-16	0.1344	-5.5511E-17	0.1304	0

### a. Vérification de l'homogénéité des variances

*Tableau22. Test de cochran*

Test de cochran			
s <sup>2</sup> max	somme si <sup>2</sup>	c0 calculé	C (5 %,3,5)
0.016	0.055	0.297	0.746

C calculé < C critique (table cochran) donc le test non significatif, H0 est accepté, les variances des différents série peuvent être considéré homogènes au seuil de probabilité de 5 %.

### b. Vérification de l'homogénéité des moyennes (test de Grubbs)

*Tableau23. Test d'homogénéité des moyennes (Grubbs)*

TEST	test des moyennes		G1 calculé	G tables (5%, p=3)
	MAX [Yi moy]	100.751	0.861	1.155
MIN [Yi moy]	99.959	1.096	1.155	
DE	test des valeurs suspectes		G2 calculé	G tables (5 %, p=15)
	série incriminée:1			
Grubbs	MAX [Yj]	101.012	1.672	2.549
	MIN [Yj]	99.857	1.496	2.549

Puisque G1 calculé < G (5%,3), aucune moyennes testées n'est pas aberrante au seuil de probabilité de 5%.

G2 calculé < G (5%,15), les moyennes testées sont homogène au seuil de probabilité de 5%.

### c. Calcul de répétabilité et de Fidélité intermédiaire

Le calcul de la répétabilité et la fidélité intermédiaire est réalisé à l'aide d'un tableau dont le modèle est donné ci-dessous :

**Tableau24. Fidélité : calcul statistique**

séries	ni	ni <sup>2</sup>	R %	R moyYi	ni(Rmoyi-RmoyG) <sup>2</sup>	Si <sup>2</sup>	(ni-1).Si <sup>2</sup>
1	5	25	100.743	100.751	0.608	0.034	0.136
	5	25	100.751		0.608		0.136
	5	25	100.490		0.608		0.136
	5	25	100.759		0.608		0.136
	5	25	101.012		0.608		0.136
2	5	25	100.594	100.498	0.045	0.016	0.066
	5	25	100.438		0.045		0.066
	5	25	100.485		0.045		0.066
	5	25	100.649		0.045		0.066
	5	25	100.323		0.045		0.066
3	5	25	99.952	99.959	0.984	0.005	0.020
	5	25	99.857		0.984		0.020
	5	25	99.938		0.984		0.020
	5	25	100.047		0.984		0.020
	5	25	100.000		0.984		0.020
3	15	375	100.403		<b>1.637</b>		<b>0.223</b>
<b>p</b>	<b>N</b>	<b>som ni<sup>2</sup></b>	<b>RmoyG</b>		<b>SCEd</b>		<b>SCEr</b>

**d. Estimation de la répétabilité et de la Fidélité intermédiaire**

**Tableau25. Estimation de la répétabilité et de la fidélité intermédiaire**

calcul de la répétabilité			
var (Sr <sup>2</sup> ) (scer/N-P)	t(95 %,12)	seuil de répétabilité	CVr
0.018576246	2.17881283	0.419	<b>0.135</b>

calcul de reproductibilité				
n	S <sup>2</sup> d(SCEd/2)	S <sup>2</sup> L = (s <sup>2</sup> d-s <sup>2</sup> r)/n	SFI <sup>2</sup> = (S <sup>2</sup> r+s <sup>2</sup> L)	CVFI
5	0.819	0.160	0.178	<b>0.421</b>
t(5%,N-1=14)		seuil de reproductibilité		
2.144		1.282		

- Le coefficient de variation de la répétabilité est inférieur à 2 %, alors la méthode est répétable.
- Le coefficient de variation de la Fidélité intermédiaire est inférieur à 2 %, alors la méthode est reproductible.

**Conclusion :**

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

### 3-3. La justesse :

Après avoir vérifié que la linéarité des droites D1 & D2 est satisfaisante et que les deux droites sont superposables, on doit alors réaliser l'étude statistique de la justesse.

Cette étude s'effectue sur les recouvrements entre les concentrations retrouvées et introduites. Les concentrations retrouvées sont estimées selon le système de référence étalon 100%.

#### a. Calcul du taux de recouvrement

*Tableau26. Justesse : résultats*

niveau	Q, introduit	Yij	Q, retrouvée	R %	R moyi	S <sup>2</sup> i
1	0.966	0.118	1.143	118.395		
	0.943	0.148	1.100	116.703	116.498	4.027
	0.938	0.14	1.073	114.396		
2	1.903	0.221	2.142	112.559		
	1.901	0.288	2.141	112.653	111.903	1.483
	1.963	0.283	2.169	110.498		
3	5.003	0.518	5.021	100.352		
	4.801	0.65	4.833	100.673	100.418	0.052
	4.833	0.632	4.844	100.227		
4	7.843	0.747	7.240	92.313		
	7.631	0.932	6.930	90.817	91.145	1.089
	8.097	0.954	7.312	90.305		
5	9.703	0.883	8.558	88.202		
	9.441	1.084	8.060	85.377	85.217	9.415
	10.777	1.154	8.845	82.072		

#### b. Vérification de l'homogénéité des variances

*Tableau27. Vérification de l'homogénéité des variances*

Test de cochran			
s <sup>2</sup> max	som si <sup>2</sup>	c0 calculé	C (5 %)
9.415	16.068	0.586	0.684

C calculé < C critique (table cochran) donc le test non significatif, les variances des différents niveaux peuvent être considéré comme homogènes au seuil de probabilité de 5 %.

#### c. Vérification de la validité des moyennes

La somme des carrés des écarts total SCEt(dd=N-1) ; la somme des carrés des écarts résiduels SCER (intra groupe)(ddl=N-P), et la somme des carrés des écarts expérimentale(inter groupe)(ddl=p-1) sont déterminé à l'aide du tableau suivant :

**Tableau28.** Paramètres statistiques de la justesse

niveau	Rij=R %	Rmoyi	(Rij-RMOYG) <sup>2</sup>	(Rij-Rmoyi) <sup>2</sup>
1	118.394		301.306	3.596
	116.703	116.498	245.452	0.042
	114.396		178.495	4.416
2	112.559		132.771	0.429
	112.653	111.903	134.949	0.562
	110.497		89.520	1.975
3	100.352		0.468	0.004
	100.673	100.417	0.131	0.065
	100.227		0.653	0.036
4	92.313		76.088	1.365
	90.817	91.145	104.434	0.107
	90.305		115.161	0.705
5	88.202		164.705	8.911
	85.377	85.217	245.195	0.025
	82.072		359.643	9.893
	101.036		2148.978	32.136
	RmoyG		SCeT	SCeR

La vérification de la validité des moyennes se fait selon un test de Fisher

**Tableau29.** Etude de validité des moyennes de recouvrement par test de Fisher

source variation	SCE	DDL	Variance	FI	F(5%,4,10)
expérimentale	2116.841	4	529.2104	164.674	3.4780
Factorielle	32.136	10	3.213		
Totale	2148.978	14	153.498		

F calculé est supérieur à F (5%, 4, 10), donc les moyennes ne sont pas homogènes au risque considéré de 5%. Alors on calcul l'intervalle de confiance de recouvrement pour chaque niveau de concentration.

**d. Estimation de l'intervalle de confiance de recouvrement de chaque niveau de concentration**

**Tableau30.** Intervalle de confiance de recouvrement de cinq niveaux de concentration

niveau	recouvrement	t (5%)	Intervalle de confiance de recouvrement	
			min	max
1	116.498	4.302	111.512	121.483
2	111.903	4.302	108.877	114.929
3	100.417	4.302	99.846	100.989
4	91.145	4.302	88.552	93.737
5	85.217	4.302	77.595	92.839

La valeur 100 % ne couvre pas les domaines de l'intervalle de confiance sauf dans le niveau 3, donc la méthode n'est pas juste.

### Conclusion :

Puisque la méthode est fidèle mais n'est pas juste, on peut conclure que la méthode n'est pas valide pour le modèle linéaire simple selon l'approche classique.

### 4. Validation par profil d'exactitude

On procède par le même mode opératoire que la méthode classique, mais cette fois-ci avec trois séries.

Les résultats obtenus sont classés dans les deux tableaux suivants :

*Tableau31. Données brutes « standard d'étalonnage et de validation »*

gamme d'étalonnage					gamme de validation				
niveau	Concentration (mg/l)	Réponse analytique (Absorbance)			niveau	Concentration (mg/l)	Réponse analytique (Absorbance)		
		Série n°1	Série n°2	Série n°3			Série n°1	Série n°2	Série n°3
1	1	0.142	0.158	0.132	0	0	0.087	0.095	0.083
	1	0.141	0.157	0.130		0	0.100	0.092	0.073
	1	0.137	0.154	0.130		0	0.081	0.092	0.073
2	2	0.268	0.302	0.265	1	1	0.219	0.251	0.205
	2	0.264	0.302	0.262		1	0.214	0.247	0.207
	2	0.270	0.303	0.262		1	0.213	0.251	0.210
3	5	0.596	0.679	0.611	2	2	0.341	0.391	0.333
	5	0.624	0.691	0.617		2	0.345	0.389	0.332
	5	0.598	0.687	0.615		2	0.344	0.392	0.333
4	8	0.875	0.979	0.889	3	5	0.670	0.751	0.673
	8	0.831	0.981	0.902		5	0.668	0.755	0.673
	8	0.865	0.977	0.889		5	0.663	0.762	0.677
5	10	1.018	1.114	1.038	4	8	0.912	1.031	0.938
	10	1.010	1.121	1.035		8	0.910	1.036	0.927
	10	1.002	1.133	1.032		8	0.920	1.038	0.936
					5	10	1.039	1.166	1.064
						10	1.053	1.161	1.059
						10	1.036	1.152	1.058



*Figure12. Photo d'analyse d'une série de gamme d'étalonnage et de validation*



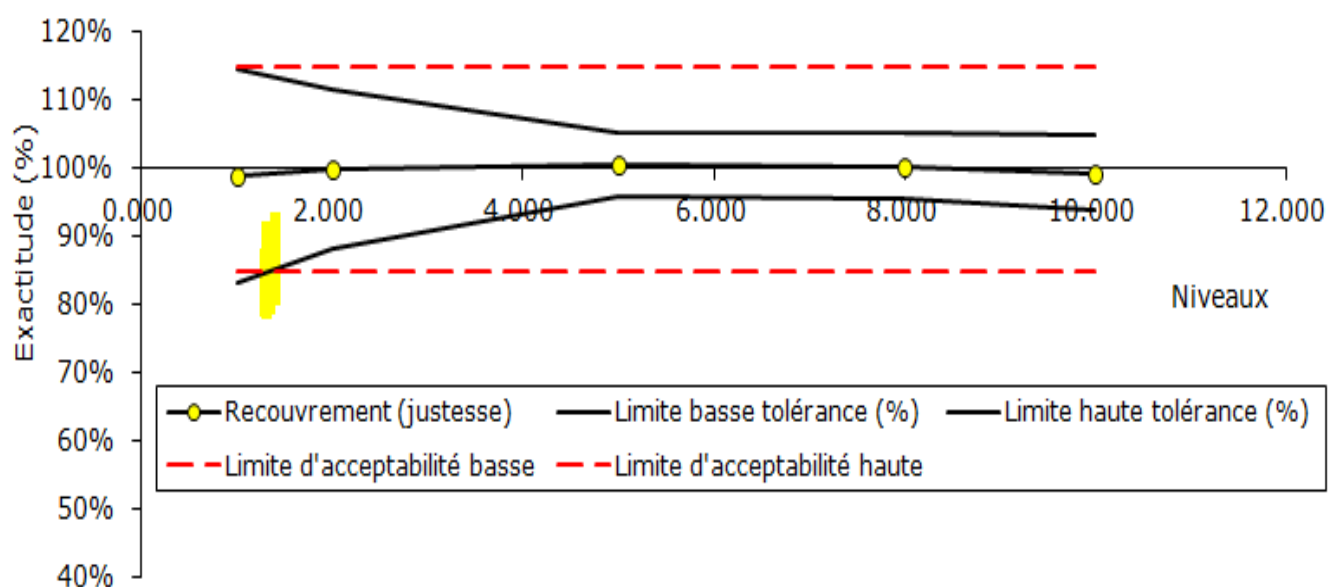
#### 4-1. choix du modèle de régression

- En utilisant les données de la gamme des standards d'étalonnage, on peut générer différents modèles de calibration afin de choisir le plus adéquat.

Les résultats statistiques des modèles générés sont : (Voir l'annexe n°1)

- Différents profils d'exactitude sont construits à partir de ces données (les modèles générés et donnée brutes de la gamme de validation). (voir l'annexe n°2)

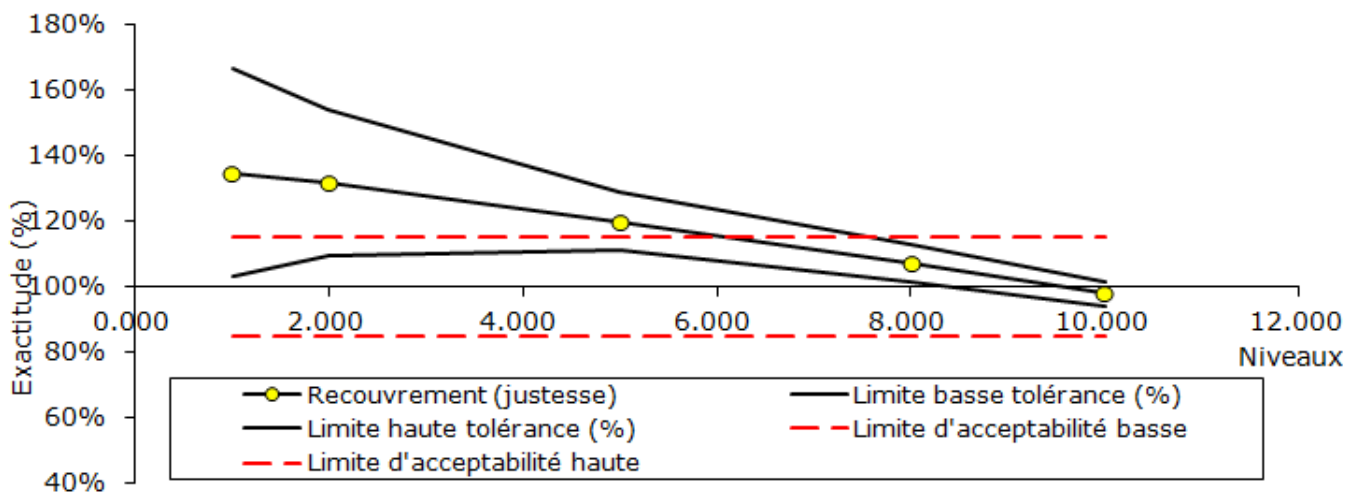
A l'examen de ces profils, nous avons constaté que l'intervalle de tolérance (IT) se trouve dans les limites d'acceptations ( $\pm 15\%$ ) dans le modèle **Quadratique** (La proportion  $\beta$  est égale à 95%). Ceci pour tous les niveaux de concentrations à l'exception du niveau le plus faible (1mg/l).



**Figure 13.** Profil d'exactitude du modèle quadratique

On observe que les limites de tolérance sont comprises entre les limites d'acceptabilité dans un domaine de validité qui s'étend de 1.2 mg/ml à 10mg/ml, la méthode est valide dans ce domaine.

NB :



**Figure 14.** Profil d'exactitude du modèle linéaire simple

On observe que les limites de tolérance ne sont pas comprises entre les limites d'acceptabilité dans un domaine de validité qui s'étend de 1mg/l à 8mg/l à peu près. La méthode est non valide dans ce domaine pour le modèle linéaire simple en utilisant l'approche de profil d'exactitude, aussi non valide pour ce modèle en utilisant l'approche classique.

On constate que la méthode de profil d'exactitude est plus efficace par rapport à l'approche classique, pour ces raisons :

- La fonction de réponse de l'appareil SAAF est quadratique, ainsi, l'approche du profil d'exactitude nous a montré que la méthode étudiée est valide pour le modèle quadratique et non valide pour les autres modèles.
- La méthode de profil d'exactitude permet de représenter l'erreur totale (l'erreur systématique et l'erreur aléatoire).
- L'approche d'erreur totale permet de faire des calculs avec une grande précision.
- Via l'approche classique, la méthode étudiée est fidèle mais n'est pas juste pour le modèle linéaire
- Difficile de générer différents modèles d'étalonnage via l'approche classique.

#### 4-2. Résultats de la justesse, la fidélité et l'intervalle de tolérance

Les concentrations retrouvées par prédiction inverse en utilisant le modèle retenu (Quadratique), sont présentées dans le tableau suivant :

**Tableau32. Concentration retrouvées par prédiction inverse**

niveau	Concentration (ppm)	concentrations retrouvées		
		Série n°1	Série n°2	Série n°3
1	1	1.025	1.030	0.891
	1	0.887	1.022	0.977
	1	1.022	1.049	0.999
2	2	2.032	2.021	1.882
	2	1.968	2.026	1.945
	2	2.103	2.048	1.953
3	5	5.139	4.987	4.903
	5	5.018	5.044	4.974
	5	5.109	5.109	5.014
4	8	8.030	8.059	7.926
	8	7.904	8.144	7.852
	8	8.185	8.171	7.971
5	10	9.961	10.122	9.793
	10	10.105	10.051	9.781
	10	9.955	9.893	9.764

#### 4-2-1. Calcul de la justesse

**Tableau33. Critères de la justesse pour les cinq niveaux de concentration**

Concentration (ppm)	Z-moy	Biais(%)	Recouvrement%
1	0.989	-1.037	98.96
2	1.998	-0.101	99.89
5	5.033	0.662	100.66
8	8.027	0.338	100.33
10	9.936	-0.637	99.36

#### 4-2-2. Calcul de la fidélité

**Tableau34. Critères de fidélité**

Concentration en ppm	Sr	S FI	CV de répétabilité (%)	CV FI (%)
1	0.056	5.756	0.061	6.211
2	0.046	2.289	0.071	3.583
5	0.060	1.194	0.080	1.595
8	0.095	1.179	0.130	1.621
10	0.084	0.847	0.152	1.535

La fidélité intermédiaire ne dépasse pas 2% sauf pour les deux premiers niveaux, qui ont respectivement 6.21 et 3.58 %. Ils diminuent au fur et à mesure que la concentration augmente.

### 4-2-3. Calcul l'intervalle de tolérance

*Tableau35. Critères de l'intervalle de tolérance*

Niveau	con introduit ppm	Biais	Lj	Uj	limite accp inf	limite acc sup
1	1	-1.04	-16.803	14.729	-15	15
2	2	-0.1	-11.682	11.480	-15	15
3	5	0.66	-3.979	5.304	-15	15
4	8	0.34	-4.473	5.150	-15	15
5	10	-0.64	-6.051	4.776	-15	15

### 4-3. calcul de la limite de quantification LQ

La LQ est le point d'intersection entre des droites qui sont respectivement la limite inférieure de l'intervalle de tolérance et la limite inférieure d'acceptabilité. L'égalité entre les équations des deux droites donne la LQ. Les résultats de calcul des pentes et ordonné à l'origine des deux droites regroupée dans le tableau ci-dessus.

*Tableau36. Estimation de la limite de quantification*

	A	B	C	D	E
2		Niveau 1	Niveau 2		
3	Concentration moyenne théorique	1	2		
4	Limite intervalle tolérance base	0.833	1.764		
5	Limite d'acceptabilité base	0.850	1.700		
6	Droite	pente	origine	pente	origine
7	intervalle tolérance base	0.931	-0.098	= (C4-B4) / (C3-B3)	= B4-B7*B3
8	Limite d'acceptabilité base	0.850	0	= (C5-B5) / (C3-B3)	= B5-B8*B3
9	Limite de quantification en ppm	<b>1.21</b>		= (C8-C7) / (B7-B8)	

On trouve que la LQ vaut finalement 1.21 ppm. On peut alors dire que le domaine de validité de la méthode s'étend entre 1.21 et 10 ppm.

## Conclusion générale

La validation des méthodes d'analyses est devenue maintenant une obligation pour tous les laboratoires d'analyses pour assurer aux clients des résultats fiables. Elle est considérée comme une moyenne de justification qui fait appel à des démarches statistiques bien maîtrisées, elle est définie comme étant la procédure par laquelle on démontre par des preuves expérimentales que cette méthode répond aux exigences de l'usage au quel elle est destinée.

L'objectif de ce travail réalisé au sein du laboratoire de la SMI est la validation de la méthode de dosage d'argent (AgL) par spectroscopie d'absorption atomique à flamme.

Cette validation a été basée sur deux stratégies de validation :

- Approche classique.
- Profil d'exactitude.

D'après les résultats obtenus suite à la vérification statistique des critères de validation : la linéarité, la justesse, la fidélité et le profil d'exactitude, on peut déduire que :

- ✓ Cette méthode analytique est valide selon l'approche d'erreur totale pour un modèle quadratique dont le domaine de validité est compris entre 1.21 et 10 ppm. c'est-à-dire que la méthode est capable de quantifier exactement l'argent dans la roche encaissant.
- ✓ La méthode de profil d'exactitude est plus efficace par rapport à la méthode classique, pour ces raisons :
  - La fonction de réponse de l'appareil SAAF est quadratique, ainsi, l'approche du profil d'exactitude nous a montré que la méthode étudiée est valide pour le modèle quadratique et non valide pour les autres modèles.
  - L'approche de profil d'exactitude permet de représenter l'erreur totale (l'erreur systématique et l'erreur aléatoire) et de faire des calculs avec une grande précision.
  - Difficile de générer différents modèles d'étalonnage via l'approche classique.

## Références Bibliographiques

- [1] <http://www.managemgroup.com/le> groupe/profil.
- [2] <http://www.technique ingénieur.fr>
- [3] ICH harmonised tripartite guideline. Validation of analytical procedures.
- Profil d'exactitude Max Feinberg.pdf
  - [www.managem.com](http://www.managem.com) le site web du groupe MANAGEM
  - Documents archivés de la SMI :
    - Historique de la SMI
    - Organigramme de la SMI

## ANNEXE N°1

### ↳ Résultats statistiques des modèles générés

modèles générées	Séries	Intercept	pente	R <sup>2</sup> %	
0-max	1	0.0000	0.1018	100%	
	2	0.0000	0.1133	100%	
	3	0.0000	0.1038	100%	
linéaire simple	1	0.0735	0.09665	99.11%	
	2	0.086	0.10831	98.89%	
	3	0.0605	0.10129	99.14%	
linéaire pondéré 1/x	1	0.05094	0.10099	99.18%	
	2	0.0571	0.11386	99.04%	
	3	0.03687	0.10585	99.25%	
linéaire pondéré 1/x <sup>2</sup>	1	0.03901	0.10558	98.95%	
	2	0.04238	0.11954	98.84%	
	3	0.02475	0.11051	99.09%	
Racine carrée	1	0.0981	0.29223	99.48%	
	2	0.1051	0.30984	99.36%	
	3	0.0741	0.30544	99.47%	
racine carrée pondéré 1/x	1	0.07808	0.30249	99.55%	
	2	0.0807	0.32227	99.48%	
	3	0.05186	0.31681	99.56%	
logarithmique	1	-0.84123	0.8607	99.77%	
	2	-0.79067	0.8629	99.73%	
	3	-0.86654	0.9036	99.73%	
logarithmique pondéré 1/x	1	-0.84911	0.8797	99.81%	
	2	-0.80014	0.8856	99.79%	
	3	-0.87694	0.9286	99.78%	
<b>modèles générées</b>	<b>Séries</b>	<b>a0</b>	<b>a1</b>	<b>a2</b>	<b>R<sup>2</sup>%</b>
<b>Quadratique</b>	1	0.00837	0.13686	-0.00371	99.87%
	2	-0.00199	0.16263	-0.005012	99.99%
	3	-0.0118	0.145996	-0.004122	99.99%
<b>Quadratique pondéré 1/x</b>	1	0.00542	0.13868	-0.003879	99.92%
	2	-0.00108	0.16207	-0.00496	99.99%
	3	-0.01091	0.14541	-0.004071	99.99%
<b>Quadratique pondéré 1/x<sup>2</sup></b>	1	0.00451	0.13943	-0.003956	99.91%
	2	-0.0028	0.1614	-0.004892	99.98%
	3	-0.01027	0.14488	-0.04016	99.99%

## ANNEXE N°2

↳ Les différents profils d'exactitudes construits avec et sans correction

