



Licence Sciences et Techniques (LST)  
*TECHNIQUES D'ANALYSE CHIMIQUE ET CONTROLE  
DE QUALITE*

# TACCQ

Rapport de Stage de fin d'étude

**Validation de la méthode d'analyse de  
l'anhydride phosphorique dans l'acide  
phosphorique par « gravimétrie »**

Présenté par :

- ◆ BELFIRME Siham

Encadré par :

- ◆ Mr. EL MOUNE Al ayachi
- ◆ Pr. EL ASRI Mohammed

Effectué à :

- ◆ OCP de SAFI

**Soutenu Le 13 Juin 2011 devant le jury composé de:**

- Pr. EL ASRI Mohammed
- Pr. BOULAHNA Ahmed
- Pr. HAZM Jamal Edine

**Année Universitaire 2010 / 2011**



## Sommaire :

<b>Remerciement</b> .....	2
<b>Introduction</b> .....	3
<b>Chapitre I : Présentation de l'entreprise</b>	
I. Présentation du groupe OCP.....	5
II. Présentation du Complexe Industriel de Safi (CIS).....	6
III. Présentation du Maroc Phosphore 2.....	8
IV. Description du service Laboratoire Central.....	10
<b>Chapitre II : Traitement de sujet</b>	
« Validation de la méthode d'analyse de $P_2O_5$ dans l'acide phosphorique par gravimétrie »	
<b>Première partie : Etude comparative des résultats de l'analyse de <math>P_2O_5</math> dans l'acide phosphorique par gravimétrie avec deux conditions différentes</b>	
I. La gravimétrie.....	13
II. Généralités sur l'anhydride phosphorique ( $P_2O_5$ ).....	14
III. Présentation de la méthode d'analyse de $P_2O_5$ dans l'acide phosphorique par gravimétrie .....	15
-Dans le cas d'une seule dilution	
-Dans le cas d'une double dilution	
IV. Présentation des résultats.....	19
V. Comparaison .....	19
<b>Deuxième partie : Validation de la méthode d'analyse de l'anhydride phosphorique dans l'acide phosphorique par gravimétrie</b>	
I. Présentation de la validation d'une méthode d'analyse.....	21
II. Validation de la méthode d'analyse de l'anhydride phosphorique dans l'acide phosphorique par gravimétrie.....	25
<b>Conclusion</b> .....	31
<b>Annexe</b> .....	32
<b>Bibliographie</b> .....	35



## Remerciement :

Avant tout développement sur cette expérience professionnelle, il apparaît nécessaire de commencer ce rapport de stage par des remerciements, à ceux qui m'ont beaucoup appris au cours de ce stage, et même à ceux qui ont eu la gentillesse de faire de ce stage un moment très profitable.

Je tiens à remercier Monsieur « NIA » le chef du service laboratoire, qui a bien voulu nous accueillir au sein du laboratoire et nous faire bénéficier de la compétence de son personnel, ainsi que tous les documents mises à notre disposition afin de réaliser ce travail.

Je ne saurais remercier comme il se doit : Monsieur El MOUNE, qui m'a formé et m'accompagné tout au long de cette expérience professionnelle avec beaucoup de patience et de pédagogie, sans oublier le reste du personnel qui m'a aidé à effectuer mon stage dans les meilleures conditions.

Ainsi je voudrais témoigner ma reconnaissance et toute ma gratitude à tous mes professeurs tout au long de cette année d'étude à l'FST de Fès, qui n'ont jamais épargné aucun effort pour me guider avec efficacité, en contribuant à ma formation tant au niveau du savoir faire qu'au niveau du savoir être et ce qui m'a bien faciliter la tâche.

En fin, je remercie tous ceux qui ont participé de près ou de loin pour rendre ce stage possible et bénéfique.



## Introduction :

Etant accrédité ISO/CEI 17025, le laboratoire central (CIS/CP/L) est demandé de valider la totalité de ses méthodes d'analyse, et de choisir parmi ces méthodes celles qui assurent la rapidité et la simplicité, dans le but de répondre aux exigences de la norme dont il est accrédité d'une part, et d'autre part pour établir une confiance contractuelle avec les clients et les tiers parties.

Valider une méthode, c'est s'assurer qu'elle est apte à répondre aux besoins d'un client. Cela nécessite d'étudier et caractériser les paramètres de performances globales et les limites des méthodes d'essai, ainsi de prouver de façon traçable qu'une méthode d'analyse donnée livre des résultats permettant de vérifier le respect de spécifications pré-établies par le client.

A cet égard, mon présent travail consiste à tester l'efficacité de la méthode gravimétrique dans l'analyse de l'anhydride phosphorique dans l'acide phosphorique tout en traitant deux parties :

- ◆ Première partie : Etude comparative entre les résultats de l'analyse de  $P_2O_5$  dans l'acide phosphorique par « gravimétrie » dans deux conditions différentes (dans le cas d'une seule dilution et dans le cas d'une double dilution).
- ◆ Deuxième partie : Validation de la méthode d'analyse de  $P_2O_5$  dans l'acide phosphorique par « gravimétrie ».



## CHAPITRE I :

# Présentation de l'entreprise d'accueil

## **I. Présentation du groupe OCP :**

Les phosphates, sont la première richesse minière du pays de réserve. Le monopole de l'exploitation et d'exportation est confié à l'Office Chérifien des Phosphates qui exploite les gisements de Khouribga, Ben guérir, Youssoufia et Boucrâa/Laâyoune.

L'Office Chérifien des Phosphates (OCP) a été créé le 7 août 1920, sous la forme d'un Organisme d'Etat, mais étant donné le caractère de ses activités commerciales et industrielles, le législateur a tenu à le doter, dès sa création, d'une organisation lui permettant d'agir avec le même dynamisme et une compétitivité comparable à celles des entreprises privées internationales. Par la suite, l'évolution des activités de l'Office et l'ampleur de ses projets de valorisation ont conduit à la mise en place en 1974-1975, d'une structure de Groupe permettant l'intégration de différentes entités filiales complémentaires au sein d'un même ensemble le Groupe OCP.

L'OCP s'est installé dans la région DOUKKALA-ABDA depuis le siècle dernier, c'est une longue histoire entre le groupe des phosphates et la ville de Safi devenue industrielle par l'installation en 1965 des premières unités de Maroc phosphore (filiale du groupe OCP) mettant en oeuvre les meilleures technologies de valorisation des phosphates et permettant au Maroc d'accéder au rang du premier exportateur des phosphates et produits dérivés.

Maroc phosphore Safi contribue localement au développement socio-économique de la ville de Safi. Il emploie directement Plus de 3000 agents et met en oeuvre un programme de sous-traitance et d'aide à la création d'entreprises aboutissant à la création d'emplois indirects. Aussi l'OCP allie sa mission économique avec les enjeux environnementaux dans le cadre d'une politique cohérente basée essentiellement sur les concepts de développement durable.



## II. Présentation du Complexe Industriel de Safi (CIS):

Depuis les années 1970, la part des produits dérivés dans le commerce international des phosphates se développe continûment au détriment de celle du minerai brut. Cette évolution structurelle associée à la volonté d'une valorisation locale, plus importante et plus diversifiée, ont conduit à la mise en place d'une industrie de transformation chimique de grande envergure.

Ainsi, après une première expérience à Safi, avec la mise en service en 1965 de l'usine Maroc Chimie, des efforts ont été menés depuis le début des années 70, aboutissant progressivement à la construction des usines Maroc Phosphore I en 1975 et Maroc Phosphore II en 1981 dans la même ville.

Le dit complexe est situé au sud ouest à 9 Km de la ville de Safi. Cet emplacement est justifié par deux raisons :

- ♦ La présence d'une voie ferrée permettant l'approvisionnement en phosphate brut à partir de Youssoufia et Ben Guérir ainsi qu'une ligne ferroviaire avec le port de Safi ;
- ♦ A proximité de la côte atlantique pour l'utilisation de l'eau de mer en tant que fluide réfrigérant.

### II.1- Dévisions du Complexe Industriel de Safi :

Le complexe chimique de Safi se compose:

- ♦ De trois usines pour la fabrication d'acide phosphorique et d'engrais chimique; Maroc chimie, Maroc Phosphore I, Maroc Phosphore II.
- ♦ D'infrastructures portuaires permettant la réception, le stockage des matières premières importées et l'exportation des produits finis.

### II.2- Activités de l'Industrie Chimique de Safi :

#### II.2.1- Production d'acide sulfurique :

L'acide sulfurique ( $H_2SO_4$ ) est un mélange de trioxyde de soufre et d'eau, c'est un liquide lourd, huileux, corrosif et miscible à l'eau.

Il est utilisé comme agent d'attaque des phosphates minéraux au cours de la fabrication d'acide phosphorique.

Une faible quantité d' $H_2SO_4$  est aussi utilisée pour produire des engrais.

L'énergie calorifique dégagée au cours de sa production sert à la production de l'énergie électrique moyennant des chaudières et des turboalternateurs.

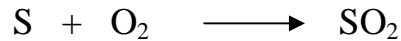
Tous les procédés de fabrication d' $H_2SO_4$  reposent sur trois grandes étapes :



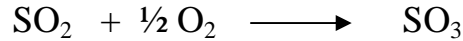
## Rapport de stage de fin d'études



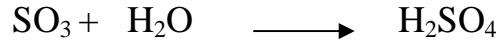
- ♦ Obtention de l'anhydride sulfureux  $\text{SO}_2$  à partir de la combustion du soufre.



- ♦ Transformation de l'anhydride sulfureux en l'anhydride sulfurique  $\text{SO}_3$ .



- ♦ Absorption de l'anhydride sulfurique  $\text{SO}_3$  dans l'eau pour former l'acide sulfurique.



### II.2.2- Production d'acide phosphorique :

L'acide phosphorique ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) est un acide intermédiaire de fabrication des engrais.

La fabrication d'acide phosphorique par voie humide comporte les principales sections suivantes :

- ♦ Broyage du phosphate ;
- ♦ Attaque du phosphate broyé par l'acide sulfurique ;
- ♦ Filtration de la bouillie phosphorique ;
- ♦ Concentration ;
- ♦ Stockage.

### II.2.3- Production des engrais :

Les engrais sont des produits azotés utilisés dans le domaine agricole comme produits de bases pour enrichir le sol et donner aux plantes leur besoin en azote, potassium, phosphore et d'autres éléments nécessaires pour leur croissance.

Par la production des engrais de qualité renommée, L'OCP favorise l'agriculture, pas seulement au Maroc mais à l'échelle internationale.

## **III. Présentation du Maroc Phosphore II :**

### III.1- Description de la division Maroc Phosphore II:



## Rapport de stage de fin d'études



Créée en 1981, Maroc Phosphore II est la division la plus récente de l'industrie chimique de Safi. Elle est implantée sur une surface de 76 hectares, cette unité est composée de quatre ateliers :

### III.1.1- Laverie :

Cette unité s'occupe de lavage du phosphate provenant des gisements de Ben guérir pour éliminer les stériles et matières argileuses augmentant ainsi sa teneur en  $P_2O_5$ . Elle est constituée de 4 lignes de lavage et 4 aires de stockage de phosphate d'arrivage et du phosphate lavé, ce dernier est destiné pour alimenter les lignes de production d'acide phosphorique.

Le lavage du phosphate se fait en deux étapes :

- ♦ Lavage à l'eau de mer.
- ♦ Rinçage à l'eau douce.

### III.1.2- Atelier phosphorique :

L'atelier phosphorique de la division MP II a été conçu pour la production d'un acide titrant 54% en  $P_2O_5$ .

Cet atelier se compose de 3 unités identiques, chacune d'elles est alimentée en phosphate provenant de la laverie et en acide sulfurique provenant de l'atelier sulfurique.

### III.1.3- Atelier sulfurique :

Il assure la production de la vapeur haute pression (57 bars à  $490^{\circ}C$ ) à partir des chaudières de récupération. La production de l'acide sulfurique est nécessaire pour la fabrication de l'acide phosphorique.

### III.1.4- Atelier énergie et fluides :

Constituée d'une centrale thermique, d'une unité de traitement des eaux et d'une station de pompage d'eau de mer. Cet atelier permet d'alimenter toutes les unités du complexe par :

- ♦ Les différentes qualités d'eau : eau filtrée, eau déminéralisée, eau de procédé et eau potable.
- ♦ Vapeur MP (moyenne pression)
- ♦ L'air comprimé
- ♦ L'énergie électrique fournie par deux groupes turboalternateurs.

Aussi la centrale thermoélectrique dispose d'une chaudière auxiliaire de capacité 50T/H assurant, l'appoint de vapeur en cas d'arrêt d'une ligne sulfurique ou pour le démarrage du complexe.

## III.2- Synthèse :

On pourra résumer le fonctionnement des différents ateliers en dressant les liens fonctionnels qui les relient dans le schéma fonctionnel suivant :



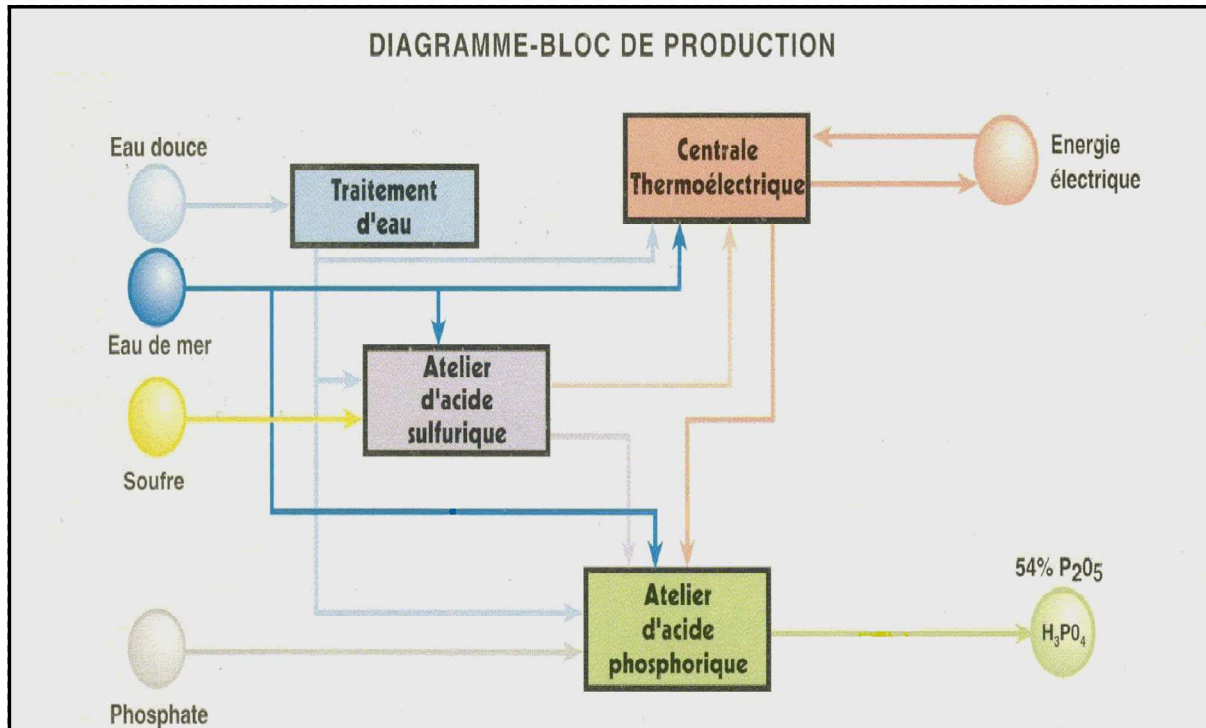


Figure 1 : Diagramme – bloc de production de MP2

## IV. Présentation du service laboratoire central :

### IV.1- Aperçue générale :

Le service laboratoire central est lié au département programmation et contrôle des produits. Il comprend :

#### IV.1.1-Les laboratoires PC, PM:

Chaque laboratoire dispose de 4 équipes de techniciens qui assurent, selon un roulement l'activité jour et nuit. Ces équipes ont pour mission de réaliser le compte rendu des analyses chimiques, physique et granulométriques au près des différents ateliers de production de la direction.

#### IV.1.2-Cellule qualité et métrologie:

Elle est composée du représentant qualité, du responsable technique, du correspondant qualité et du correspondant métrologie.



### IV.1.3-Cellule de gestion des consommables et des équipements:

La cellule de la gestion des consommables est chargé d'élaborer les expressions de besoin en matériels et produits consommables de chaque laboratoire, de la réception et du suivis du matériel et produits reçus. Tandis que la cellule de la gestion des équipements assure la gestion des budgets d'investissement.

### IV.1.4-Cellule de gestion du personnel:

Elle assure la gestion du personnel par:

- ♦ Le suivi des mouvements du personnel (planning des congés, pointage, absences, etc.).
- ♦ L'expression du besoin en formation, en collaboration avec le chef du laboratoire et en coordination avec le responsable qualité technique.

L'élaboration et le suivi des besoin en personnel en coordination avec le service gestion du personnel (CIS/LA).

### IV.2- Missions du laboratoire central:

Le service laboratoire central exerce un contrôle journalier de toutes les installations pour assurer leurs bonnes marches. Il effectue plusieurs types d'analyses sur divers échantillons visant à:

- ♦ Contrôler les matières premières (phosphate, ammoniacque, soufre, eau...);
- ♦ Contrôler les eaux de la T.E.D (voir Annexe p33) et celle des chaudières;
- ♦ Analyser les produits intermédiaires et produits finis (P.I: acide sulfurique, acide phosphorique et P.F : NPK, TSP, MAP, ASP (voir Annexe p33));
- ♦ Evaluer les rejets solides, liquides et gazeux.

## CAHPITRE II :

### Traitement de sujet



## Première partie :

Etude comparative des résultats de l'analyse de  $P_2O_5$  dans l'acide phosphorique par « gravimétrie » dans deux conditions différentes :

- ♦ Dans le cas d'une seule dilution
- ♦ Dans le cas d'une double dilution

### I. La gravimétrie :

#### I.1- Principe :

Faire réagir chimiquement l'ion, l'élément ou le composé dont on veut connaître la teneur dans l'échantillon. la masse du produit permet de déterminer cette teneur, qui peut alors être aisément calculée si l'on connaît la formule du composé formé et les masses atomes relatives des éléments constitutifs.

N.B: Il est essentiel que la méthode choisie permette de précipiter l'élément ou l'ion que l'on veut doser sous une forme suffisamment insoluble pour qu'il n'y est pas de perte appréciable lorsque le précipité est séparé par filtration puis pesé.

#### I.2- Définition :

La gravimétrie est basée sur la formation d'un précipité en ayant recours à un agent de précipitation approprié, l'élément à doser est précipité sous forme insoluble de formule connue, séparé par la suite à l'aide d'un filtre et on procède à un lavage et un séchage ou une calcination, qui nous permet de peser l'élément à sec.

### I.3- Avantages de la méthode :

- ♦ Elle est juste et précise lorsqu'on utilise les balances modernes de précision.
- ♦ C'est une méthode absolue, c.à.d. qu'elle implique des mesures directes, sans nécessiter d'étalonnage.
- ♦ Elle implique un appareillage relativement peu coûteux ; les instruments les plus chers sont un four à moufles et quelque fois des creusets de platine.
- ♦ Il est possible d'atteindre de très hauts niveaux d'exactitude et même dans des conditions de laboratoire normales.
- ♦ La gravimétrie permet à l'expérimentateur d'acquérir une bonne pratique des techniques du laboratoire.

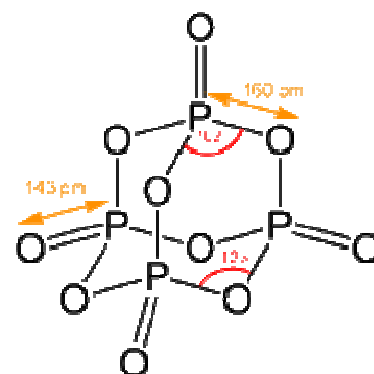
### I.4- Inconvénients de la méthode :

- ♦ La gravimétrie entraîne des manipulations plus longues et plus laborieuses et nécessite un plus grand nombre de séparation, celles-ci, souvent imparfaites, constituent une cause d'erreur possible.
- ♦ L'analyse gravimétrique est une méthode macroscopique qui nécessite généralement des échantillons relativement importants par rapport à ceux nécessaires à beaucoup d'autres méthodes d'analyses quantitatives.
- ♦ Elle n'est utilisée que pour déterminer des éléments qui représentent au moins 1% en poids de l'échantillon.
- ♦ Les balances de précision sont délicates et très coûteuses.

## **II. Généralités sur l'anhydride phosphorique :**

### II.1- Formule brute :

L'anhydride phosphorique (encore appelé le pentoxyde de phosphore) est l'oxyde de phosphore longtemps vu de formule  $P_2O_5$  (ce qui explique son nom) mais dont la formule brute correcte est  $P_4O_{10}$ .



### II.2- Utilisations :

#### II.2.1- Desséchant :

L'anhydride phosphorique réagit avec l'eau pour former de l'acide phosphorique selon la réaction :



Pour cette raison, l'anhydride phosphorique est employé comme agent desséchant.

#### II.2.2- Synthèse d'anhydrides :



L'anhydride phosphorique peut être également employé afin de synthétiser des anhydrides d'acide à partir d'acides carboxyliques.

La réaction correspond au captage de la molécule d'eau issue de la condensation des deux acides par l'anhydride phosphorique.



### III. Présentation de la méthode d'analyse de l'anhydride phosphorique dans l'acide phosphorique par gravimétrie :

En travaillant avec la même méthode (la gravimétrie) dans deux conditions différentes (d'un part avec une seule dilution et d'autre part avec une double dilution), le but de l'analyse et le principe restent les mêmes, en revanche, on aura un peu de changement au niveau des modes opératoires qui mènent à changer, d'un cas à l'autre, l'expression des résultats :

#### III.1- But :

La présente analyse, consiste à déterminer le  $\text{P}_2\text{O}_5$  dans l'acide phosphorique, qui toutefois représente un élément majeur pour mettre en valeur les dérivés du phosphate.

#### III.2- Principe :

Précipitation de  $\text{P}_2\text{O}_5$  sous forme de Phosphomolybdate de quinoléine ( $(\text{C}_9\text{H}_7\text{N})_3, 12 \text{ MoO}_3$ ) puis filtration, séchage et pesage.

#### III.3- Réactifs et appareillage:

##### ♦ Réactifs :

- Acide chlorhydrique HCl.
- Quimociac (voir Annexe p33).

##### ♦ Appareillage :

- Balance à 1/10mg.
- Plaque chauffante.
- Pompe à vide.
- Etuve réglable à  $250 \pm 10$  °C.
- Matériel courant du laboratoire.

### III.4- Modes opératoires :

- ◆ Prendre des prises d'essais du même échantillon d'acide phosphorique et procéder comme suit :

#### a. Cas d'une seule dilution :

Prise d'essai	Volume d'acide d'attaque	Volume d'enfiolage	Volume prélevé
1,5g	15ml	500ml	10ml

#### b. Cas d'une double dilution :

Prise d'essai	Volume d'acide d'attaque	Volume d'enfiolage (1)	Volume prélevé (1)	Volume d'enfiolage (2)	Volume prélevé (2)
5g	15ml	500ml	50ml	500ml	20ml

- ◆ Mettre la prise d'essai dans un bêcher d'attaque
- ◆ Mouiller avec quelques ml d'eau distillé ;
- ◆ Ajouter 15ml d'acide chlorhydrique pour l'attaque ;
- ◆ Couvrir par un verre de montre et porter sur la plaque chauffante jusqu'à début d'ébullition ;
- ◆ Après refroidissement, faire la dilution (comme montre le tableau selon le cas choisi) avec l'eau distillée ;
- ◆ Ajouter environ 100ml de H<sub>2</sub>O au volume prélevé + 50ml de Quimociac ;
- ◆ Porter à l'ébullition et laisser refroidir dans un bain marie ;
- ◆ Filtrer sous vide à l'aide d'un verre fritté préalablement lavé, séché et taré ;
- ◆ Porter le verre fritté à l'étuve à 250°C ± 10°C pendant 60min'.
- ◆ Peser le verre fritté après refroidissement dans un dessiccateur pendant une heure.

### III.5- Rôle des réactifs :

HCl: la mise en solution

Quimociac : agent précipitant l'échantillon contenant du P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> sous forme de Phosphomolybdate de quinoléine, selon la réaction suivante :



### Phosphomolybdate de quinoléine

#### III.6- Expression des résultats.

Le pourcentage en masse d'anhydride phosphorique est égal à :

Soit :

$$\% \text{P}_2\text{O}_5 = (\text{m}(\text{pp}) / \text{PE}) \times (\text{V} / \text{v}) \times 100 \times 0,032073$$

V : Le volume d'enfiolage (en ml)

v : Le volume prélevé (en ml)

PE : La prise d'essai (en g)

m(pp) : La masse du précipité (en g)

#### III.6.1- Applications numériques :

a. Dans le cas d'une seule dilution :

$$\% \text{P}_2\text{O}_5 = (\text{m}(\text{pp}) / \text{PE}) \times 160,365$$

b. Dans le cas d'une double dilution :

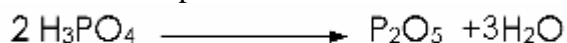
$$\% \text{P}_2\text{O}_5 = (\text{m}(\text{pp}) / \text{PE}) \times 801,825$$

#### III.6.2- Démonstration :

Le pourcentage de l'anhydride phosphorique est présenté par la formule suivante :

$$\% P_2O_5 = \frac{m(P_2O_5)}{PE} * 100$$

La masse de  $P_2O_5$  peut être calculé à partir de la réaction suivante :



Qui donne :  $n(H_3PO_4) = 2n(P_2O_5)$

Et en utilisant la réaction de précipitation suivante :



Précipité

Qui donne :  $n(H_3PO_4) = n(\text{précipité})$

Donc on obtient :  $2n(P_2O_5) = n(\text{précipité})$

$$m(P_2O_5) = \frac{m(\text{précipité}) * M(P_2O_5)}{2 * M(\text{précipité})}$$

Avec :

$$\frac{M(P_2O_5)}{2 * M(\text{précipité})} = 0,032073$$

Donc :

$$\% P_2O_5 = (m(\text{précipité}) / PE) \times 100 \times 0,032073$$

En tenant compte de la dilution on trouve :

$$\% P_2O_5 = (m(\text{précipité}) / PE) \times (V/v) \times 100 \times 0,032073$$

Avec :

V : Le volume d'enfiolage (en ml)

v : Le volume prélevé (en ml)

#### IV. Présentation des résultats :

Essais	% $P_2O_5$ dans le cas d'une seule dilution	% $P_2O_5$ dans le cas d'une double dilution
1	54.43	53.86
2	54.46	54.03
3	54.08	53.94



4	53.98	54.19
5	54.30	53.98
6	54.32	54.12
7	54.07	54.24
8	54.40	54.52
9	53.87	53.90
10	54.45	54.22
<b>La moyenne</b>	<b>54.24</b>	<b>54.10</b>
<b>L'ecart-type</b>	<b>0.22</b>	<b>0.20</b>

## V. Comparaison:

En comparant ces résultats, on peut s'assurer que la rentabilité de la méthode d'analyse de l'anhydride phosphorique par gravimétrie dans l'acide phosphorique est prouvée, quelque soit les conditions de travail, soit avec une seule dilution ou bien une double dilution.

Mais il faut mentionner que la comparaison de la durée et de la manière d'exécution de la méthode dans ces deux conditions montre que l'application de la méthode dans le cas d'une seule dilution est plus avantageux (puisque'elle demande moins de temps et d'exécution contrairement à la double dilution).

## Deuxième partie :

Validation de la méthode d'analyse de l'anhydride phosphorique dans l'acide phosphorique par gravimétrie



## I. Présentation de la validation d'une méthode d'analyse :

La validation, selon la norme ISO/CEI 17025 (voir Annexe), se définit comme la « confirmation par examen et l'apport de preuves objectives du fait que les prescriptions particulières en vue d'une utilisation prévue déterminée sont remplies »

C'est aussi une procédure permettant d'établir par des études expérimentales, que les critères de performances de la méthode satisfaisant aux exigences prévues par les applications analytiques de la méthode.

Pour valider une méthode d'analyse, on doit appliquer un ensemble de notions, de tests statistiques et de critères qui sont cités ci-dessus.

### I.1- Notions statistiques:

#### I.1.1-La moyenne :

La moyenne ou moyenne arithmétique  $\bar{X}$  est la quantité obtenue en divisant la somme des résultats individuels des différentes prises par le nombre de mesures effectuées :

$$\bar{X} = \frac{\sum_{i=1}^n X_i}{n}$$

#### I.1.2-L'étendue :

L'étendue, ou l'amplitude d'une série de mesure est égale à la différence entre la plus grande et la plus petite valeur.

$$R = X_{max} - X_{min}$$

#### I.1.3-La Variance:

La variance est la dispersion des valeurs  $X_i$  autour de leur moyenne. Elle est obtenue en calculant la variance.

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

#### I.1.4-Ecart type :

L'écart type de l'échantillon, qui est une mesure de précision est égale à la racine carrée de la variance.

### I.1.5-Le coefficient de variation :

Il permet d'apprécier la représentativité arithmétique par rapport à l'ensemble des donnés.

$$C.V = \frac{\sigma}{\bar{X}} \times 100$$

### I.1.6-Corrélation linéaire :

Le coefficient de corrélation représente l'ajustement des points à la droite et mesure la dépendance linéaire des variables (X, Y) de chaque paire et donne le signe de la pente de régression.

$$r = \frac{\sum_n xy - (\sum x)(\sum y)}{\sqrt{[\sum_n xi^2 - (\sum xi)^2] \times [\sum_n yi^2 - (\sum yi)^2]}}$$

### I.2- Tests statistiques : *Comparaison de la précision des mesures:*

C'est un test d'égalité de deux variances.

#### I.2.1- Intérêt de la comparaison de deux variances :

L'utilité de la comparaison des moyennes c'est de vérifier l'homogénéité des variances.

Pour comparer la précision de deux méthodes ou de deux séries de mesures, nous disposons de deux séries, de  $n_1$  et  $n_2$  mesures, extraites de deux populations à distribution normale. D'après les écart-types estimées  $S_1$  et  $S_2$ , peut on admettre l'hypothèse que les variances des  $\sigma_1$  et  $\sigma_2$  des populations sont égales ?

#### I.2.2- Méthode de comparaison:

On calculera d'abord les deux écart-types  $S_1$  et  $S_2$ , puis on basera le test sur le rapport F avec la plus grande variance au numérateur. D'où la règle générale :

$$F = \frac{S_1^2}{S_2^2}$$

Ce rapport est comparé à la valeur critique  $F_{th}$  de Fisher donnée par la table (table A : voir annexe p31) à l'intersection de la colonne ( $n_1-1$ ) et la ligne ( $n_2-1$ )

Si  $F < F_{th}$ , les deux variances ne diffèrent pas significativement.



Si  $F \geq F_{\alpha}$ , les deux variances diffèrent significativement.

### I.3- Critères de validation d'une méthode d'analyse:

#### I.3.1- Le domaine d'application:

Pour une analyse quantitative le domaine d'application d'une méthode est déterminé en examinant des échantillons avec des concentrations de substances différentes et en déterminant l'intervalle de concentration pour lequel la fidélité et la justesse peuvent être atteintes.

#### I.3.2- Linéarité :

Capacité d'une méthode d'analyse, à l'intérieur d'un certain intervalle, d'obtenir des résultats directement proportionnels à la concentration.

#### I.3.3- Sensibilité:

A une concentration donnée, la sensibilité est le rapport entre la variation de la grandeur mesurée et la variation correspondante de la concentration en élément à doser.

#### I.3.4- Limite de détection :

Plus petite concentration ou teneur de l'analyte pouvant être détectée, mais non quantifiée, dans les conditions expérimentales décrites de la méthode.

#### I.3.5- Limite de quantification :

Plus petite concentration ou teneur de l'analyte pouvant être quantifiée avec une incertitude acceptable, dans les conditions expérimentales décrites de la méthode.

#### I.3.6- Justesse :

C'est l'étroitesse de l'accord entre la valeur moyenne obtenue à partir d'une large série de résultats d'essais et une valeur de référence acceptée.

#### I.3.7- Fidélité :

La fidélité correspond à l'étroitesse de l'accord (degré de dispersion, CV) entre les résultats obtenus en appliquant le procédé expérimental à plusieurs reprises dans des conditions déterminées. Selon les conditions d'exécution de l'essai, cette caractéristique s'exprime sous forme de Répétabilité ou de reproductibilité :

##### **♦ La répétabilité : (NF ISO 5725-1) :**

Conditions où les résultats d'essai sont obtenus par la même méthode sur des individus d'essai identiques, dans le même laboratoire, par le même opérateur, utilisant le même équipement et pendant un court intervalle de temps.



### ♦ La reproductibilité : (NF ISO 5725-1) :

Conditions où les résultats d'essai sont obtenus par la même méthode sur des individus d'essais identiques lorsque au moins l'un des conditions suivantes change : le laboratoire, l'opérateur, les équipements.

#### I.3.8- Robustesse:

C'est la capacité d'une méthode à fournir des résultats constants dans des conditions changeantes.

Elle est testée en faisant intervenir l'un des outils de base utilisé pour la maîtrise statistique des procédés à savoir **la carte de contrôle**.

Cette outils permet de suivre la stabilité de la méthode au cours du temps.

C'est une représentation graphique d'une caractéristique mesurée pour laquelle la valeur centrale ou de référence (la moyenne) est représentée par une ligne horizontale ainsi que la limite inférieure de contrôle ( LIC), et la limite supérieure de contrôle (LSC).

Ces deux limites présentent un intervalle à l'intérieur duquel le processus est sous contrôle.

## **II. Validation de la méthode d'analyse de l'anhydride phosphorique dans l'acide phosphorique par gravimétrie :**

### II.1- Objet :

Le présent document a pour objet de présenter les résultats de validation de la méthode d'analyse de l'anhydride phosphorique dans l'acide phosphorique par gravimétrie.

### II.2- Principe :

Précipitation de l'anhydride phosphorique ( $P_2O_5$ ) sous forme de Phosphomolybdate de quinoléine ( $(C_9H_7N)_3, 12 MoO_3$ ) puis filtration, séchage et pesage.

### II.3- Limite de détection (L.D) :

La limite de détection est déterminée en prenant 3 fois l'écart type d'une série de mesure (n=10 répétition) de la solution d'essai à blanc dans des conditions de répétabilité.

Essais	%P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
1	0,07
2	0,19
3	0,06
4	0,04
5	0,15
6	0,06
7	0,05
8	0,16
9	0,06
10	0,09
<b>Moyenne</b>	<b>0,09</b>
<b>Ecart-type S</b>	<b>0,05</b>

$$LD = 3 * S$$

$$LD = 0,15 \% \text{ en } P_2O_5$$

### II.4- Limite de quantification (LQ) :

C'est la plus basse concentration d'analyse qui peut être déterminée avec un niveau acceptable d'exactitude et de précision.

La limite de quantification est définie comme 5 fois la limite de détection.

$$LQ = 5 * LD$$

$$LQ = 0,75 \% \text{ en } P_2O_5$$

### II.5- Test de fidélité :

#### II.5.1- La répétabilité :

Pour déterminer la répétabilité, il faut déterminer 10 fois les teneurs de  $P_2O_5$  dans l'acide phosphorique ainsi que la teneur moyenne et l'écart type Sr, c'est pour cela qu'on a effectué dix analyses dans des conditions de répétabilité et la tableau suivant représente les résultats obtenus :

Essais	% $P_2O_5$
1	54.43
2	54.46
3	54.08
4	53.98
5	54.30
6	54.32
7	54.07
8	54.40
9	53.87
10	54.45
<b>La moyenne</b>	<b>54.23</b>
<b>Valeur maximale</b>	<b>54.45</b>
<b>Valeur minimale</b>	<b>53.78</b>
<b>Ecart-type Sr</b>	<b>0.21</b>
<b>CV%</b>	<b>3.87</b>
<b>Limite de répétabilité (r)</b>	<b>0.59</b>
<b>Valeur supérieure de répétabilité</b>	<b>54.82</b>
<b>Valeur inférieure de répétabilité</b>	<b>53.64</b>

### ♦ **Interprétation :**

D'après le tableau ci-dessus on constate que les valeurs maximale et minimale entrent dans le domaine de tolérance de répétabilité qui est [53.64-54.82].

Et Après avoir calculé le coefficient de variation ( $CV = 3,87\% < 5\%$ ), on peut conclure que la répétabilité est atteinte, et que la méthode donne **des résultats répétables**.

### II.5.2- La reproductibilité :

En effectuant 2 séries comptant 5 essais effectués dans des conditions de reproductibilité sur un échantillon d'acide phosphorique et en utilisant le test de Fisher, on a les résultats présentés ci-dessous :

Essais	N <sub>1</sub>	N <sub>2</sub>
	% P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	% P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
<b>1</b>	54.43	54.55
<b>2</b>	54.46	53.68
<b>3</b>	54.08	54.75
<b>4</b>	53.98	54.29
<b>5</b>	54.30	54.43
<b>Moyenne</b>	<b>54.25</b>	<b>54.34</b>
<b>Ecart type</b>	<b>0.212</b>	<b>0.405</b>
<b>Variance</b>	<b>0.0452</b>	<b>0.1646</b>
<b>Observations n<sub>x</sub></b>	<b>5</b>	<b>5</b>
<b>Degré de liberté (ν<sub>x</sub> = n<sub>x</sub>-1)</b>	<b>4</b>	<b>4</b>
<b>F calculé</b>	<b>3.46</b>	
<b>F<sub>th</sub> critique (unilatérale)</b>	<b>6,39</b>	

♦ **Interprétation :**

On constate que pour les 2 séries d'analyses la valeur calculée F est inférieure à la valeur critique F<sub>th</sub> correspondante, d'où la condition d'égalité des variances est vérifiée. Donc la méthode d'analyse de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> par gravimétrie **est reproductible**.

### II.6- Test de robustesse :

Afin d'améliorer la qualité et le rendement, minimiser les causes de variation, mieux connaître le lot et le stabiliser, on a mis à profit les techniques de base du Contrôle Statistique des Procédés et qui sont les cartes de contrôle par variables.

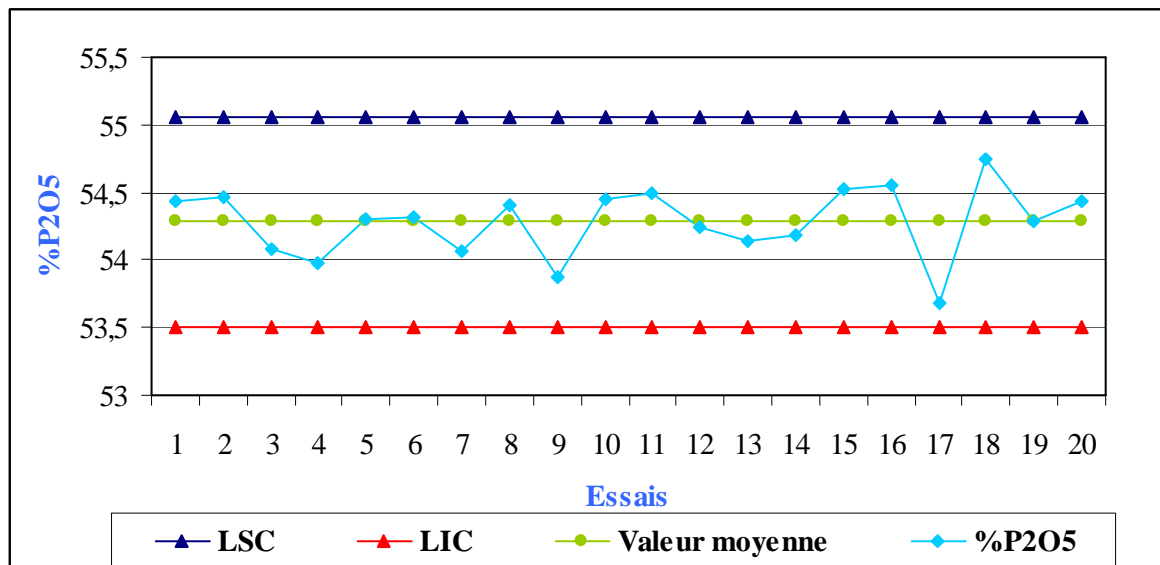
On trace la carte de contrôle d'une série de 20 essais, effectuée dans des conditions de reproductibilité :

Essais	%P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
1	54.43
2	54.46
3	54.08
4	53.98
5	54.30



6	54.32
7	54.07
8	54.40
9	53.87
10	54.45
11	54.50
12	54.24
13	54.14
14	54.19
15	54.52
16	54.55
17	53.68
18	54.75
19	54.29
20	54.43

♦ **La carte de contrôle :**



Avec :

$$\text{LSC} = \text{Moyenne} + 3 * S$$

$$\text{LIC} = \text{Moyenne} - 3 * S$$

♦ **Interprétation :**



## Rapport de stage de fin d'études



### ▪ Points hors contrôle :

On constate que tous les points sont inclus entre les deux limites de contrôle : **méthode sous contrôle.**

### ▪ Test de série

On note une **absence de série de 7 points** descendants ou ascendants.

### ▪ Test de périodicité

On compte le nombre de points N d'intersection de la ligne de référence avec le graphique.

On trouve  $N = 10 \implies N+1 = 11$

On compte par la suite le nombre de points au-dessous et au-dessus de la moyenne ;

Le nombre de points au-dessous est plus grand noté G: 12

Le nombre de points au-dessus est plus petit noté P: 8

} **Donc  $N(G, P) = 6$**

D'après l'annexe TABLE B p32 :

On trouve que :  $N(12, 8) = 6 \implies N+1 > N(G, P) \implies$  **test négatif.**

On déduit donc que la méthode d'analyse de l'anhydride phosphorique dans l'acide phosphorique par gravimétrie est stable, par conséquent **elle est robuste.**



## Conclusion :

Ce présent travail a pu prouver que la méthode d'analyse de l'anhydride phosphorique dans l'acide phosphorique par « gravimétrie » utilisée au laboratoire CIS/CP/L, en temps qu'une méthode précise, moins coûteuse, et compatible avec les heures de travail, est une méthode :

### ✓ Rentable :

Comme a montré l'étude comparative réalisée sur des résultats obtenus avec cette méthode en utilisant d'une part la méthode avec une seule dilution et d'autre part avec une double dilution.

### ✓ Validée :

L'efficacité de la méthode est prouvée par le test de plusieurs critères de validation qui ont donnés comme résultats :

- ◆ La limite de détection et de quantification est très faible.
- ◆ La Répétabilité est acceptable.



- ♦ La reproductibilité est prouvée.
- ♦ la carte de contrôle permet de juger que la méthode est stable.

Enfin. J'ai pu conclure que cette méthode est apte pour l'analyse de l'anhydride phosphorique dans l'acide phosphorique.

Donc la conformité aux exigences des normes du management de la qualité, au sein du laboratoire, est garantie.

## Annexe :

$v_2 v_1$	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	12	15	20
1	161	199,5	215,7	224,6	230,2	234	236,8	239	240,5	241,9	243,9	245,9	248
2	18,5	19	19,16	19,25	19,3	19,33	19,35	19,4	19,38	19,4	19,41	19,43	19,45
3	10,1	9,55	9,28	9,12	9,01	8,94	8,89	8,85	8,81	8,79	8,74	8,7	8,66
4	7,71	6,94	6,59	6,39	6,26	6,16	6,09	6,04	6	5,96	5,91	5,86	5,8
5	6,61	5,79	5,41	5,19	5,05	4,95	4,88	4,82	4,77	4,74	4,68	4,62	4,56
6	5,99	5,14	4,76	4,53	4,39	4,28	4,21	4,15	4,1	4,06	4	3,94	3,87
7	5,59	4,74	4,35	4,12	3,97	3,87	3,79	3,73	3,68	3,64	3,57	3,51	3,44
8	5,32	4,46	4,07	3,84	3,69	3,58	3,5	3,44	3,39	3,35	3,28	3,22	3,15
9	5,12	4,26	3,86	3,63	3,48	3,37	3,29	3,23	3,18	3,14	3,07	3,01	2,94
10	4,96	4,1	3,71	3,48	3,33	3,22	3,14	3,07	3,02	2,98	2,91	2,85	2,77
11	4,84	3,98	3,59	3,36	3,2	3,09	3,01	2,95	2,9	2,85	2,79	2,72	2,65
12	4,75	3,89	3,49	3,26	3,11	3	2,91	2,85	2,8	2,75	2,69	2,62	2,54
13	4,67	3,81	3,41	3,18	3,03	2,92	2,83	2,77	2,71	2,67	2,6	2,53	2,46
14	4,6	3,74	3,34	3,11	2,96	2,85	2,76	2,7	2,65	2,6	2,53	2,46	2,39
15	4,54	3,68	3,29	3,06	2,9	2,79	2,71	2,64	2,59	2,54	2,48	2,4	2,33
16	4,49	3,63	3,24	3,01	2,85	2,74	2,66	2,59	2,54	2,49	2,42	2,35	2,28
17	4,45	3,59	3,2	2,96	2,81	2,7	2,61	2,55	2,49	2,45	2,38	2,31	2,23
18	4,41	3,55	3,16	2,93	2,77	2,66	2,58	2,51	2,46	2,41	2,34	2,27	2,19
19	4,38	3,52	3,13	2,9	2,74	2,63	2,54	2,48	2,42	2,38	2,31	2,23	2,16
20	4,35	3,49	3,1	2,87	2,71	2,6	2,51	2,45	2,39	2,35	2,28	2,2	2,12
21	4,32	3,47	3,07	2,84	2,68	2,57	2,49	2,42	2,37	2,32	2,25	2,18	2,1
22	4,3	3,44	3,05	2,82	2,66	2,55	2,46	2,4	2,34	2,3	2,23	2,15	2,07
23	4,28	3,42	3,03	2,8	2,64	2,53	2,44	2,37	2,32	2,27	2,2	2,13	2,05
24	4,26	3,4	3,01	2,78	2,62	2,51	2,42	2,36	2,3	2,25	2,18	2,11	2,03



## Rapport de stage de fin d'études



25	4,24	3,39	2,99	2,76	2,6	2,49	2,4	2,34	2,28	2,24	2,16	2,09	2,01
26	4,23	3,37	2,98	2,74	2,59	2,47	2,39	2,32	2,27	2,22	2,15	2,07	1,99
27	4,21	3,35	2,96	2,73	2,57	2,46	2,37	2,31	2,25	2,2	2,13	2,06	1,97
28	4,2	3,34	2,95	2,71	2,56	2,45	2,36	2,29	2,24	2,19	2,12	2,04	1,96
29	4,18	3,33	2,93	2,7	2,55	2,43	2,35	2,28	2,22	2,18	2,1	2,03	1,94
30	4,17	3,32	2,92	2,69	2,53	2,42	2,33	2,27	2,21	2,16	2,09	2,01	1,93
40	4,08	3,23	2,84	2,61	2,45	2,34	2,25	2,18	2,12	2,08	2	1,92	1,84
60	4	3,15	2,76	2,53	2,37	2,25	2,17	2,1	2,04	1,99	1,92	1,84	1,75
120	3,92	3,07	2,68	2,45	2,29	2,17	2,09	2,02	1,96	1,91	1,83	1,75	1,66
$\infty$	3,84	3	2,6	2,37	2,21	2,1	2,01	1,94	1,88	1,83	1,75	1,67	1,57

**Table A :**

### Fonction de répartition de la loi de Fisher

La loi de Fisher est présentée sur le tableau dans un test unilatéral pour le niveau de risque  $\alpha = 0,01$  et correspond à la notation  $F(v_1, v_2, 1 - \alpha)$  ou  $v_1$  et  $v_2$  sont les deux degrés de liberté.

**Table B :**

### Valeurs critiques pour un nombre de fois où la fluctuation coupe la ligne

(Teste de cycle)

La probabilité d'un nombre égal ou plus petit de points qui se situent de chaque coté de la ligne central n'est pas plus grand que  $\alpha=0,95$ .

Compter le nombre de points au-dessus et en-dessous de la ligne centrale.

P est la plus petite de ces deux sommes et G la plus grande.

P	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
G															
6	3														
7	4	4													
8	4	4	5												
9	4	5	5	6											
10	5	5	6	6	6										
11	5	5	6	6	7	7									
12	5	6	6	7	7	8	8								
13	5	6	6	7	8	8	9	9							
14	5	6	7	7	8	8	9	9	10						
15	6	6	7	8	8	9	9	10	10	11					
16	6	6	7	8	8	9	10	10	11	11	11				
17	6	7	7	8	9	9	10	10	11	11	12	12			
18	6	7	8	8	9	10	10	11	11	12	12	13	13		
19	6	7	8	8	9	10	10	11	12	12	13	13	14	14	



## Rapport de stage de fin d'études



20	6	7	8	9	9	10	11	11	12	12	13	13	14	15	15
----	---	---	---	---	---	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----

## **Préparation du réactif quimociac (citro-molybdique):**

### 1- Réactifs :

- ♦ Molybdate de sodium pur ;
- ♦ Quinoléine pur ;
- ♦ Acide nitrique concentré pur ;
- ♦ Acide citrique monohydrate pur.

### 2- Etapas de préparation:

- 1- Solution A : dissoudre 140g de molybdate de sodium dans 300ml d'eau distillée.
- 2- Solution B : dans 300ml d'eau distillée, dissoudre 120g d'acide citrique, ajouter 170 ml d'acide nitrique concentré.
- 3- Solution C : mélanger les deux solutions A + B
- 4- Solution D : à 200ml d'eau distillée, ajouter 70ml d'acide nitrique puis 10ml de quinoléine.
- 5- Ajouter la solution D à la solution C.
- 6- Mélanger et laisser reposer une nuit. Filtrer sur un entonnoir filtrant G4, la totalité du liquide, sans rinçage à l'eau.
- 7- Ajouter 560ml d'acétone pur et jauger à 2000ml avec l'eau distillée. La solution doit être conservée à l'abri de la lumière et de la chaleur.

La densité de ce réactif est comprise entre 1,085 et 1,087.

## **Abréviations et définitions :**

**TED** : Traitement des Eaux Doux

**ASP et MAP** (Amono-sulfo-phosphorique et mono-ammonium phosphates) : engrais binaires à deux éléments fertilisants (phosphore et azote)

**TSP** (Triple Super Phosphate) : engrais simple à un seul élément fertilisant (phosphore)

**NPK** : engrais complexe qui renferme les trois éléments nutritifs primaires.

**ISO/CEI 17025** : est une norme internationale édictée par l'ISO et par la CEI en 2005 qui spécifie les exigences de qualité et de compétence propres aux laboratoires d'essais et d'analyses.

## Bibliographie :

- ◆ Procédure : validation interne des méthodes d'essais et auto-contrôle.
- ◆ Centre D'expertise en analyse environnementale du Québec. Protocole pour la validation d'une méthode d'analyse en chimie, DR-12-VMC, Québec, Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec, Édition courante.
- ◆ Sites web :

[www.sienceamusante.net/wiki/index.php?title=Anhydride\\_phosphorique](http://www.sienceamusante.net/wiki/index.php?title=Anhydride_phosphorique)

[www.wikipédia.com](http://www.wikipédia.com)

[www.ocpgroupe.ma](http://www.ocpgroupe.ma)