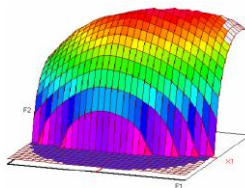




Année Universitaire : 2015-2016



Master Sciences et Techniques CAC Agiq
Chimométrie et Analyse Chimique : Application à la gestion de la qualité

MEMOIRE DE FIN D'ETUDES
Pour l'Obtention du Diplôme de Master Sciences et Techniques

Titre :

**Etude comparative des deux méthodes d'analyse des
teneurs en anhydride phosphorique et en azote, dans le
DAP, au sein du groupe OCP**

Validation de la méthode d'analyse spectrophotométrique

Présenté par:

BOUAFOUD Abdelkrim

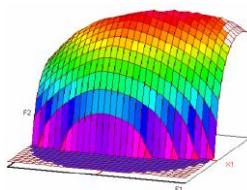
Encadré par:

- M.ELAABASSI Abdelhak OCP ELJADIDA
- Mme. SQALI HOUSSAINI Ouafae FST Fès

Soutenu Le 13 Juin 2016 devant le jury composé de:

- Pr.O. SQALI HOUSSAINI FST Fès
- Pr.A. KANDRI RODI FST Fès
- Pr.E. H. ALILOU FST Fès

Stage effectué à : OCP El Jadida



Master ST CAC Agiq

Mémoire de fin d'études pour l'obtention du Diplôme de Master Sciences et Techniques

Nom et prénom: BOUAFOD Abdelkrim

Année Universitaire : 2015/2016

Titre:

Etude comparative des deux méthodes d'analyse des teneurs en anhydride phosphorique et en azote, dans le DAP, au sein du groupe OCP
Validation de la méthode d'analyse spectrophotométrique

Résumé

Dans le but d'assurer la qualité des titres en anhydride phosphorique et en azote du produit fini, engrais type DAP, un laboratoire central a été mis en place et considéré comme un laboratoire accrédité qui effectue ces analyses par spectrophotométrie.

Ce travail consiste en une étude comparative des teneurs en anhydride phosphorique et en azote, dans le DAP, des deux laboratoires central et local.

La validation de la méthode spectrophotométrique du dosage de P_2O_5 dans le laboratoire local, de la nouvelle ligne de production des engrais a été réalisée.

L'étude de corrélation des paramètres de marche d'acide phosphorique par analyse en composante principale ACP a permis de mettre en évidence l'influence de la matière première.

Mots clés: Validation, OCP JORF LASFAR, anhydride phosphorique, Spectrophotométrie.



Dédicaces

*Par la grâce d'ALLAH le tout puissant, le clément, le
Miséricordieux et son prophète MOUHAMED (PSL)
paix sur lui,
Je dédie ce travail:*

*A ceux qui ont consacré leur vie pour que nous
soyons heureux : nos chers parents.*

*A ceux qui ne cessent de nous encourager pour
arriver à ce niveau: nos familles.*

*A ceux qui ne cessent de nous orienter et de nous
encourager tout le temps: nos professeurs*



Remerciement

Je tiens fortement à remercier mes professeurs pour tous les bagages scientifiques qui m'ont offert et qui m'a permis de comprendre les processus technique et administrative de la société et ainsi passer mon stage dans les conditions scientifiques avec beaucoup de confiance en soi.

Je tiens à adresser mes vifs remerciements au directeur général de l'Office chérifien du phosphate, pour m'accueillir au sein de l'Office chérifien du phosphate et me faire bénéficier de la compétence de leurs personnels.

Je remercie également M ABBASSI qui a accepté de m'encadrer et pour les explications abondantes et les conseils salutaires, qu'il n'a pas cessé de me prodiguer durant toute la période de mon stage.

Je tiens également à remercier les contremaitres, les chefs de laboratoire, les chefs d'équipes, les agents de l'atelier engrais ainsi que tous les membres du secrétariat technique, pour leur aide et contribution à l'élaboration de ce rapport.

Je tiens aussi à adresser mes vifs remerciements à Mme. Ouafae SQALLI HOUSSAINI professeur à la Faculté des Science Techniques de Fès pour son encadrement et son aide durant ce travail.

Je tiens également à exprimer mes sincères remerciements aux membres de jury de m'avoir honoré en acceptant de juger ce travail.

Que toutes les personnes qui m'ont guidé trouvent ici l'expression de ma reconnaissance pour les efforts déployés tout au long de ce stage.

SOMMAIRE

Introduction générale	1
Partie1	2
I. Présentation de l'O.C.P.et et de la division IDJ/EP	3
1. Atelier sulfurique	8
2. Atelier phosphorique	8
3. Atelier des engrais	8
II. Généralité sur les engrais.....	8
1. Définition des engrais	8
2. Rôle des principaux éléments constituant les engrais	9
3. Les différentes formes d'engrais	10
4. Terminologie des engrais.....	10
III. Description du procédé de la fabrication des engrais.....	11
1. Pré neutralisation	12
2. granulation	14
3. Séchage.....	14
4. Classification granulométrique.....	15
5. Refroidissement et conditionnement.....	16
6. Lavage des gaz et assainissement des équipements	16
IV. Analyses et contrôles au sein du laboratoire local	17
1. Introduction.....	17
2. Les analyses effectuées au laboratoire.....	18
Partie 2.....	26
I. Etude comparative des deux méthodes d'analyse des titres en anhydride phosphorique et en azote dans les engrais, entre les deux laboratoires local et central.....	27
1. Etude statistique.....	27
2. Résultats et discussion.....	28
II. Généralités sur la validation d'une méthode analytique.....	31
1. Définition	31
2. Critères de validation.....	31
III. Validation de la méthode spectrophotométrique d'analyse d'anhydride phosphorique dans le DAP, au sein de laboratoire local	34
1. Présentation de la méthode	34
2. Domaine d'application.....	34

Mémoire de fin d'études

3.	Réactifs	34
4.	Préparation de la solution mère.....	34
5.	Préparation des étalons.....	35
6.	Préparation des standards de validation.....	35
7.	Résultats et discussions.....	36
8.	Etude de la justesse	39
9.	Etude de la Fidélité	41
IV.	Analyse en composantes principales	43
V.	Modélisation de la teneur du sulfate à partir du taux de solide d'un acide 54%	46
	Conclusion générale	49

Table des illustrations

Figure 1: Diagramme bloc de l'ensemble industriel de JORF LASFAR.....	4
Figure 2 : Organigramme de l'OCP	5
Figure 3: Situation géographique du complexe chimique JORF LASFAR.....	6
Figure 4: Entités situées dans le PCJ.....	7
Figure 5: Nouvelle ligne de production des engrais 107A.....	11
Figure 6 : Schéma du procédé de fabrication des engrais	12
Figure 7 : Schéma descriptif d'un préneutraliseur	13
Figure 8 : Schéma d'un granulateur	14
Figure 9 : Schéma descriptif d'un tube sécheur	15
Figure 10 : Schéma descriptif de mode de classification	15
Figure 11 : Schéma du refroidissement et d'enrobeur	16
Figure 12 : Schéma général du système de lavage.....	17
Figure 13 : Analyse de la densité.....	19
Figure 14 : Appareil de distillation	21
Figure 15 : Série du tamiseur (a) et diviseur à riffle (b).....	23
Figure 16 : Image d'un pH mètre.....	25
Figure 17 : Image d'un Thermo balance.....	25
Figure 18 : Droites de Shapiro-Wilk au terme du P_2O_5	29
Figure 19 : Droites de Shapiro-Wilk au terme de l'azote	29
Figure 20 : Diagramme causes et effet.....	31
Figure 21 : Organigramme de validation de la linéarité.....	32
Figure 22 : Appareil de spectrophotométrie.....	35
Figure 23 : Diagramme de Pareto(a) et le cercle de corrélation(b)	45
Figure 24 : Représentation des individus dans un espace des variables	46
Figure 25 : Droite de régression du sulfate (a) et distribution des résidus (b).....	47

Liste des tableaux

Tableau 1: Fiche signalétique de l'OCP.....	3
Tableau 2 : Production et consommation de différents produits Maroc phosphore [1].....	7
Tableau 3 : Eléments principaux des engrais et leurs rôles	9
Tableau 4: Formules d'engrais fabriqués à partir du phosphate nature	10
Tableau 5 : Résultats d'application de tes de Shapiro et wilk.....	30
Tableau 6 : Résumé des résultats d'application des deux tests.....	30
Tableau 7 : Gamme d'étalonnage	35
Tableau 8 : Gamme d'étalonnage	36
Tableau 9 : Gamme de validation.....	36
Tableau 10: Résultats de l'application de test de COCHRAN	37
Tableau 11 : Calcul des paramètres de droite de régression	37
Tableau 12 : Analyse de la variance pour la signification de la pente.....	37
Tableau 13 : Analyse de la variance pour le manque d'ajustement	38
Tableau 14 : Paramètres des droites de régression	39
Tableau 15 : Résultats d'application de test de Student.....	39
Tableau 16 : Calcul de taux de recouvrement de la justesse	40
Tableau 17 : Calcul des variances de chaque niveau de concentration	40
Tableau 18 : Résultats de l'application de test de COCRAN.....	40
Tableau 19 : Résultats de l'application d'ANOVA.....	41
Tableau 20 : Intervalle de confiance de la moyenne	41
Tableau 21 : Calcul des variances.....	42
Tableau 22 : Résultats d'application de test de COCHRAN	42
Tableau 23 : Résultats d'application de test du GRUBBS.....	42
Tableau 24 : Calcul de coefficient de variation de répétabilité.....	43
Tableau 25 : Calcul de coefficient de variation de reproductibilité	43
Tableau 26 : Résultats d'application du test de Fisher.....	43
Tableau 27 : Matrice de corrélation.....	44
Tableau 28 : Corrélation des variables et les facteurs	44
Tableau 29 : Résultats d'application d'ANOVA	47
Tableau 30 : Résultats d'application d'ANOVA	47

Introduction générale

Le stage est un symbole de rapprochement entre le monde de la formation universitaire académique et le monde de travail. C'est un élément concret qui assure, après des études théoriques, une aide significative à l'insertion et à l'intégration professionnelle et sociales.

En ce qui concerne mon stage, j'ai eu l'opportunité de l'effectuer chez le groupe OCP d'EL JADIDA Jorf Lasfar.

Durant cette période de stage de quatre mois, j'ai été affecté au laboratoire local de nouvelle ligne de production des engrais. Au sein de ce dernier, j'ai eu l'occasion d'avoir une idée sur le déroulement du travail au milieu professionnel.

Ce rapport est réparti en deux grandes parties:

La première partie sera consacrée à la présentation de l'Office Chérifien des phosphates et l'importance du pôle chimique de JORF LASFAR dans la production des engrais plus précisément du laboratoire, de ses missions et des différents types d'analyses effectuées.

Une étude comparative entres les résultats des titre en anhydride phosphorique et en azote du produit fini DAP, du laboratoire local et celles du laboratoire central, suite une validation de la méthode spectrophotométrique au sein du labo local pour l'objectif de surmonter l'effet d'opérateur et du matériel. en fin une vérification des paramètres de marche d'un acide phosphorique par l'étude de corrélation entre ces paramètre a permis de mettre en évidence l'influence de la matière première afin de régénérer un modèle d'estimation de la teneur en sulfate à partir du taux de solide fait l'objet de la deuxième partie.

Partie 1

Présentation du groupe OCP Généralité sur les engrais Présentation du laboratoire local

I. Présentation de l'O.C.P.et et de la division IDJ/EP

Le groupe OCP (Tableau 1) s'étant sur le territoire national à travers l'instauration de trois pôles d'activités, dont le Pôle Chimie, en plus des autres Directions. Le Pôle Chimie regroupe désormais les plates-formes de Safi (Maroc Phosphore Safi) et de JORF LASFAR (Maroc Phosphore JORF, IMACID et EMAPHOS).

Raison sociale	Office Chérifien des Phosphates SA
Forme juridique	Établissement public relevant du droit privé
Date de constitution	7 août 1920
Mise en place de la structure	Juillet 1975
Président de la Direction générale	M. Mustapha TERRAB
Centres de Production	4 centres d'exploitation minière : Khouribga, Benguéfir, Yousoufia, Boucraâ. 2 centres de transformation chimique : Safi / Jorf Lasfar.
Secteur d'activité	Extraction, valorisation et commercialisation des phosphates et produits divers.
Produits	Phosphates, acides phosphoriques, engrais
Effectif	18 000 dont 6 % ingénieurs et équivalents

Tableau 1: Fiche signalétique de l'OCP

C'était dans l'ans1986 que l'OCP a connu le démarrage d'un nouveau cite de valorisation de phosphate, situant à 25km d'EL JADIDA à JORF LASFAR. Ce complexe industriel est composé de trois zones essentielles (figure 1) :

✓ **Usine**

On trouve trois unités

- Unité de production de l'énergie électrique
- Unité de production d'acide phosphorique constitué en 8 lignes de production
- Unité de production d'acide sulfurique.
- Unité de production des engrais à 4 lignes de production

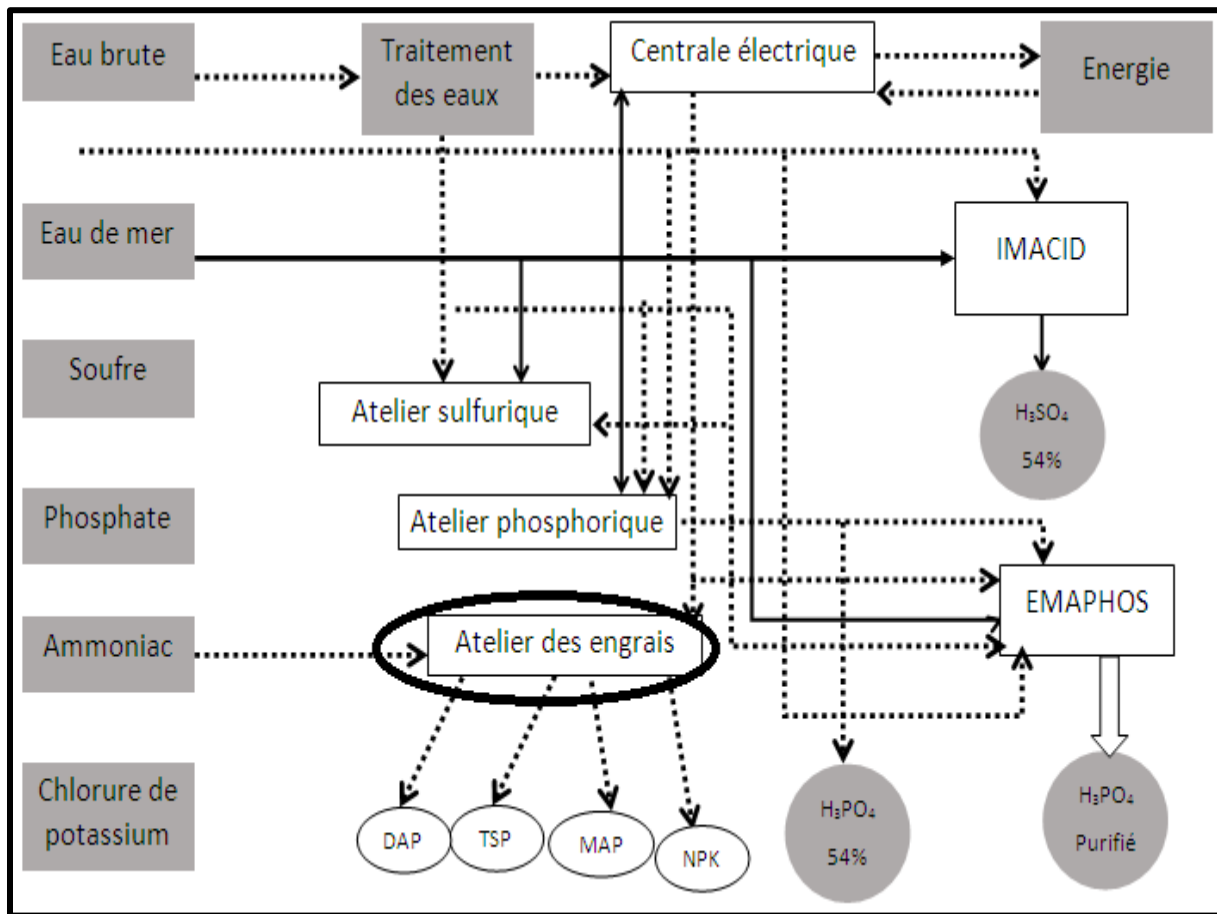


Figure 1: Diagramme bloc de l'ensemble industriel de JORF LASFAR

✓ **Port**

Le port est la fenêtre du pôle au monde, il utilise la plupart des quais pour ses opérations d'import et d'export. L'office d'import principalement le soufre et l'ammoniac, et il exporte le phosphate, l'acide phosphorique concentré et purifié et les engrais.

Le port se compose essentiellement d'un hangar de stock pour le soufre solide, une station de fusion et filtration de soufre et deux bacs de stockage d'ammoniac.

✓ **Stockage**

C'est une grande installation située entre le port et l'usine utilisée pour le stockage de soufre et d'acide ; elle contient 14 bacs pour le stockage de l'acide purifié, 7 hangars pour le stockage des engrais et 4 autres pour le stockage du phosphate ainsi que deux stations de chargement des trains.

✓ **Organisation**

Pour faire face aux évolutions accélérées d'un marché de plus en plus concurrentiel et aux nouveaux enjeux en termes de gestion des ressources humaines avec des départs massifs à la retraite, la direction générale entend donner plus de responsabilités aux structures managériales (figure 2). Elle souhaite également renforcer l'adhésion aux valeurs du Groupe et favoriser l'épanouissement individuel par la valorisation des compétences.

Cette réorganisation passe par une approche de contractualisation entre les entités du groupe à travers le développement de relations client-fournisseur. Sur le terrain, elle s'est traduite par la mise en place d'une logique de gestion en « Business Unit » à travers l'instauration de trois Pôles d'activités (Mines, Chimie, Finance et support logistique) à côté d'autres directions (ressources humaines, recherche et innovation, stratégie et développement, commercial...).

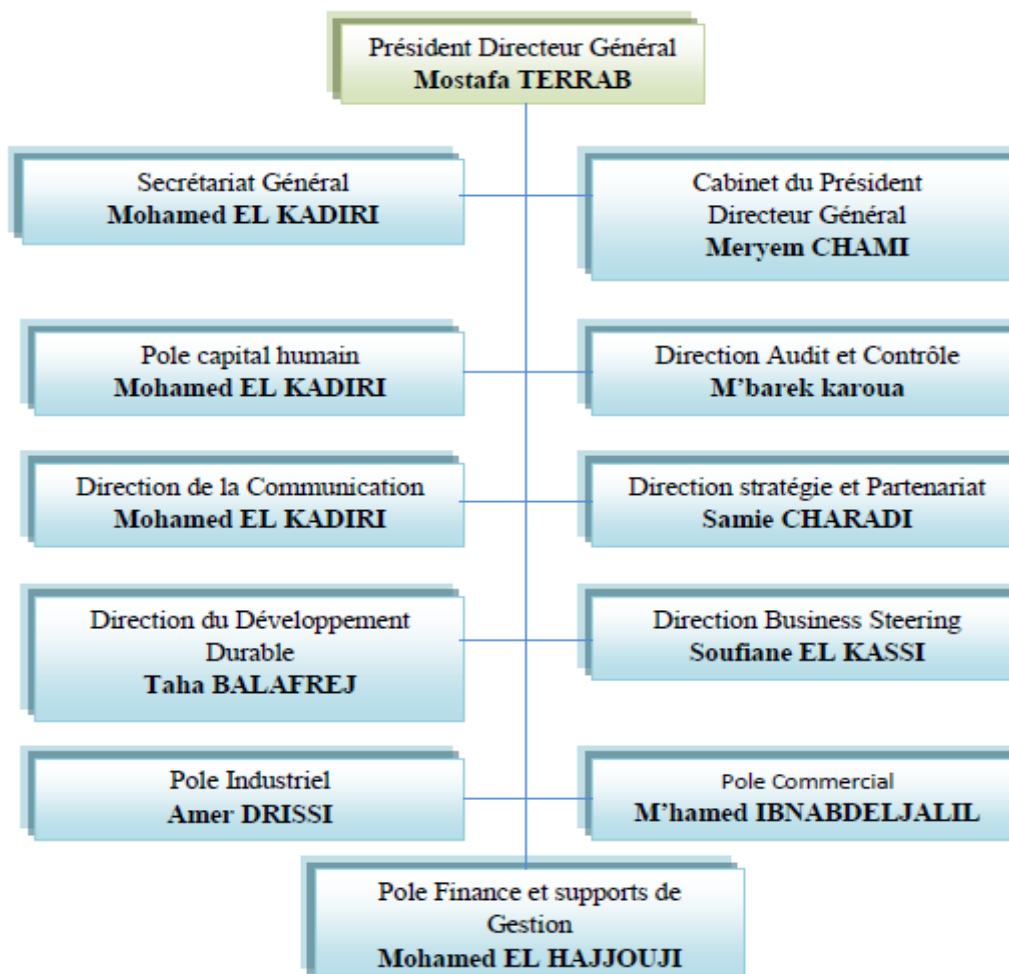


Figure 2 : Organigramme de l'OCP

✓ Complexe chimique de JORF LASFAR

La figure 3 représente la situation géographique du complexe chimique JORF LASFAR :

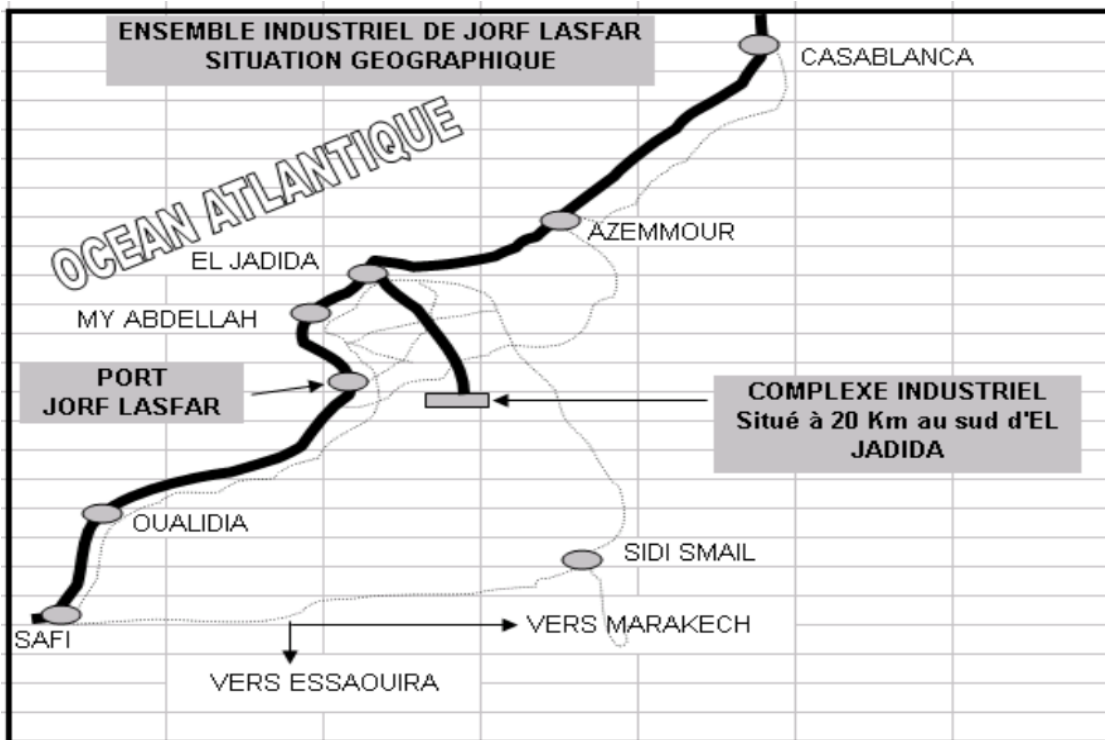


Figure 3: Situation géographique du complexe chimique JORF LASFAR

✓ **Maroc Phosphore**

Maroc Phosphore Jorf Lasfar qui a démarré en 1986, EMAPHOS, en partenariat avec Prayon (Belgique) et C.F.B (Allemagne), qui a démarré en Janvier 1998, pour la production d'acide phosphorique purifié, IMACID, en partenariat avec le Groupe Birla (Inde) et le Groupe TCL (Inde), qui a démarré en 1999 (figure4).

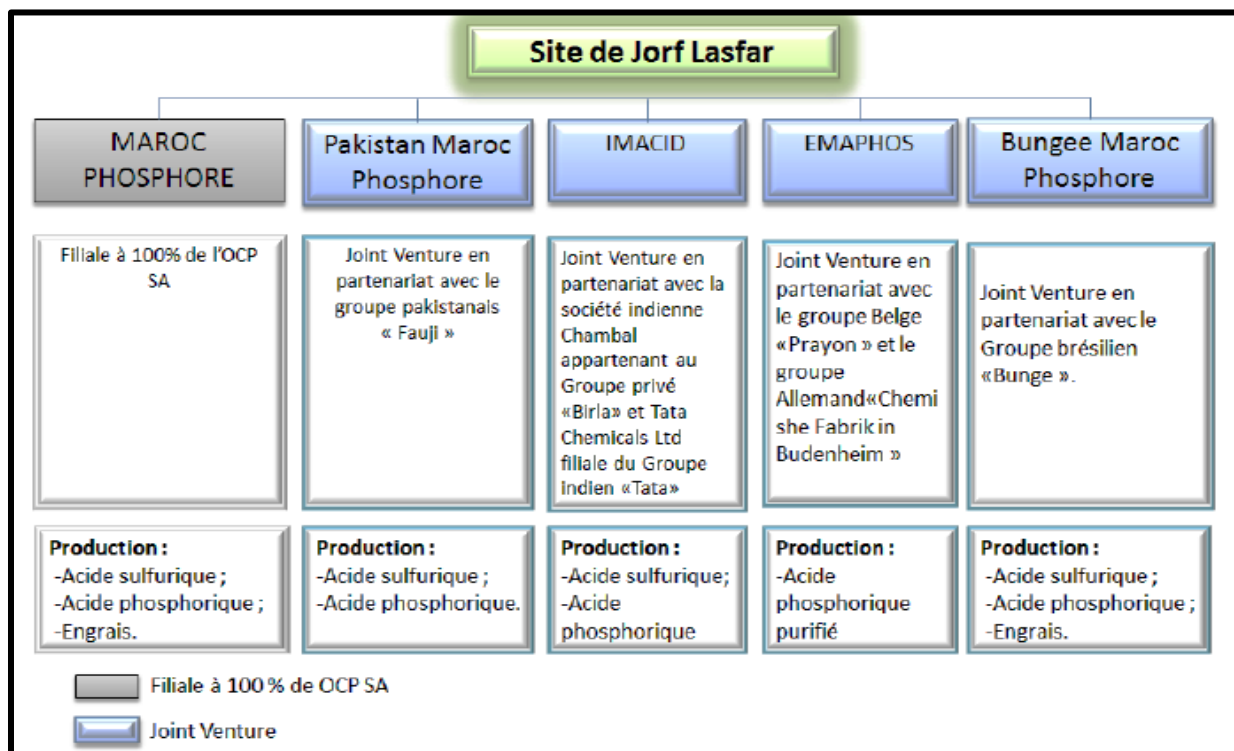


Figure 4: Entités situées dans le PCJ

Après Maroc Phosphore I et II à Safi, le Groupe OCP a décidé de réaliser le Maroc Phosphore III-IV à Jorf Lasfar pour doubler sa capacité de valorisation des phosphates.

La production annuelle en acide phosphorique et en DAP est présentée dans le Tableau 2.

Produits	Production	Consommation
Acide phosphorique	1.7	-
Soufre	-	2.15
Ammoniac	-	0.7
DAP	2.65	-
Phosphate	-	7

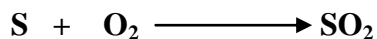
Tableau 2 : Production et consommation de différents produits Maroc phosphore [1]

Le complexe MAROC PHOSPHORE comprend plusieurs ateliers :

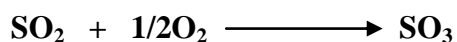
1. Atelier sulfurique

Cet atelier est consacré pour la fabrication de l'acide sulfurique selon trois étapes essentielles :

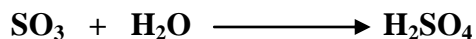
- a) La combustion : pour former l'anhydre sulfureux (SO₂)



- b) La conversion : pour former l'anhydre sulfurique (SO₃)



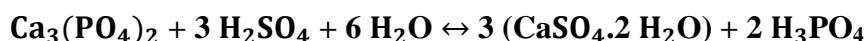
- c) L'absorption: pour former l'acide sulfurique (H₂SO₄)



2. Atelier phosphorique

La fonction essentielle de cet atelier étant la production d'acide phosphorique à partir de la réaction du phosphate broyé avec l'acide sulfurique.

Principe : le phosphate est attaqué par l'acide sulfurique 98% et l'acide phosphorique 19% en milieu aqueux, le mélange est une bouillie constituée d'acide phosphorique, de gypse et d'impuretés. La réaction est exothermique :



3. Atelier des engrais

Les processus de la fabrication d'acide phosphorique à partir des autres ateliers aboutissent au superphosphate simple ou triple qui est utilisé directement comme engrais ou associé à d'autre source d'azote ou de potassium pour produire des engrais composés (MAP, DAP, NPK, ASP...).

II. Généralité sur les engrais

1. Définition des engrais

Les engrais sont des composés chimiques qui donnent au sol les éléments fertilisants dont il a besoin. Ces éléments peuvent exister naturellement dans le sol ou y sont apportés artificiellement sous différentes formes [2].

- Sous forme stable dans la solution sol, ces engrais sont presque immédiatement utilisés par la plante ;
- Sous forme de cations ou d'anions échangeables, fixés par le complexe adsorbant du sol, ces ions sont progressivement mis à la disposition de la plante.

2. Rôle des principaux éléments constituant les engrais

Les différentes classes des éléments nécessaires à la croissance des végétaux sont :

- Éléments fertilisants majeurs : L'azote le phosphore et le potassium (Tableau3).
- Éléments fertilisants secondaires : Le calcium, le magnésium, le soufre et le sodium.
- Oligo-éléments : le bore, le chlore, le cuivre, le magnésium, molybdène, le zinc.
- Les oligo-éléments participent à faible dose à la nutrition des végétaux (quelques centaines de grammes à quelques kilogrammes par hectare). Au-delà d'une certaine concentration, ils deviennent toxiques pour les plantes.

Eléments	Leurs rôles
Azote	Elément fondamental de la matière vivante il est également l'un des principaux constituants de la chlorophylle.
Phosphore	favorise la croissance et le développement de la plante, ainsi que la rigidité des tissus et la résistance aux maladies.
Potassium	favorise la croissance et le développement de la plante, ainsi que la rigidité des tissus et la résistance aux maladies.

Tableau 3 : Éléments principaux des engrais et leurs rôles

Les rôles de ces éléments peuvent être liés comme c'est le cas de l'azote et le potasse. Il y a une interaction positive entre ces éléments, c'est à dire que l'action de deux éléments à la fois est bien supérieure à la somme des actions de chaque élément utilisé seul.

Ces éléments se trouvent à l'état naturel : phosphate, nitrates, différents sels de potassium ; mais ils ne sont généralement pas directement utilisables comme engrais, c'est la raison pour laquelle l'industrie prépare toute une gamme d'engrais chimiques dont la consommation s'accroît d'environ de 10% chaque année.

3. Les différentes formes d'engrais

Les engrais peuvent se présenter sous différentes formes solides ou liquides [3].

- ❖ Les engrais pulvérulents : sont constitués de fines particules d'une dimension maximale de 2 à 3 mm, cette forme est de moins en moins utilisée.
- ❖ Les engrais granulés : sont sous forme de particules solides de taille comprise entre une limite inférieure et une limite supérieure le plus souvent entre 2 et 4 mm.
- ❖ Les engrais liquides : sont des solutions aqueuses de sels fertilisant.

4. Terminologie des engrais

a. Engrais simple :

Engrais simples : Ce sont des engrais ayant une teneur déclarée en un seul élément fertilisant majeur N, P ou K.

b. Engrais composés :

Engrais composés : Ce sont des engrais ayant des teneurs déclarées en au moins deux éléments fertilisants majeurs. Il s'agit des engrais binaires (NP, PK, NK) ou des engrais ternaires (NPK).

Les teneurs des éléments fertilisants des engrais (Tableau4), sont exprimées en azote (N_2), en anhydride phosphorique (P_2O_5) et en oxyde de potassium (K_2O).

ENGRAIS	% N_2	% P_2O_5	% K_2O	TYPE
TSP	0	48	0	simple
ASP	19	38	0	binaire
MAP	11	55	0	binaire
DAP	18	46	0	binaire
NPK	14	15	14	ternaire

Tableau 4: Formules d'engrais fabriqués à partir du phosphate nature

III. Description du procédé de la fabrication des engrais

L'atelier d'engrais (figure 5) du complexe JORF LASFAR est composé de trois lignes de production (nouvelles lignes), dont les trois sont dimensionnées pour une capacité de 120 t/h et qui adoptent le procédé JACOBS [4].



Figure 5: Nouvelle ligne de production des engrais 107A

La fabrication du DAP, MAP, NPK selon le procédé JACOBS comporte six étapes principales (figure 6) :

- ❖ Les réactions d'ammonisations.
- ❖ La granulation.
- ❖ Le séchage.
- ❖ La classification granulométrique.
- ❖ Le conditionnement du produit.
- ❖ Assainissement et lavage des gaz

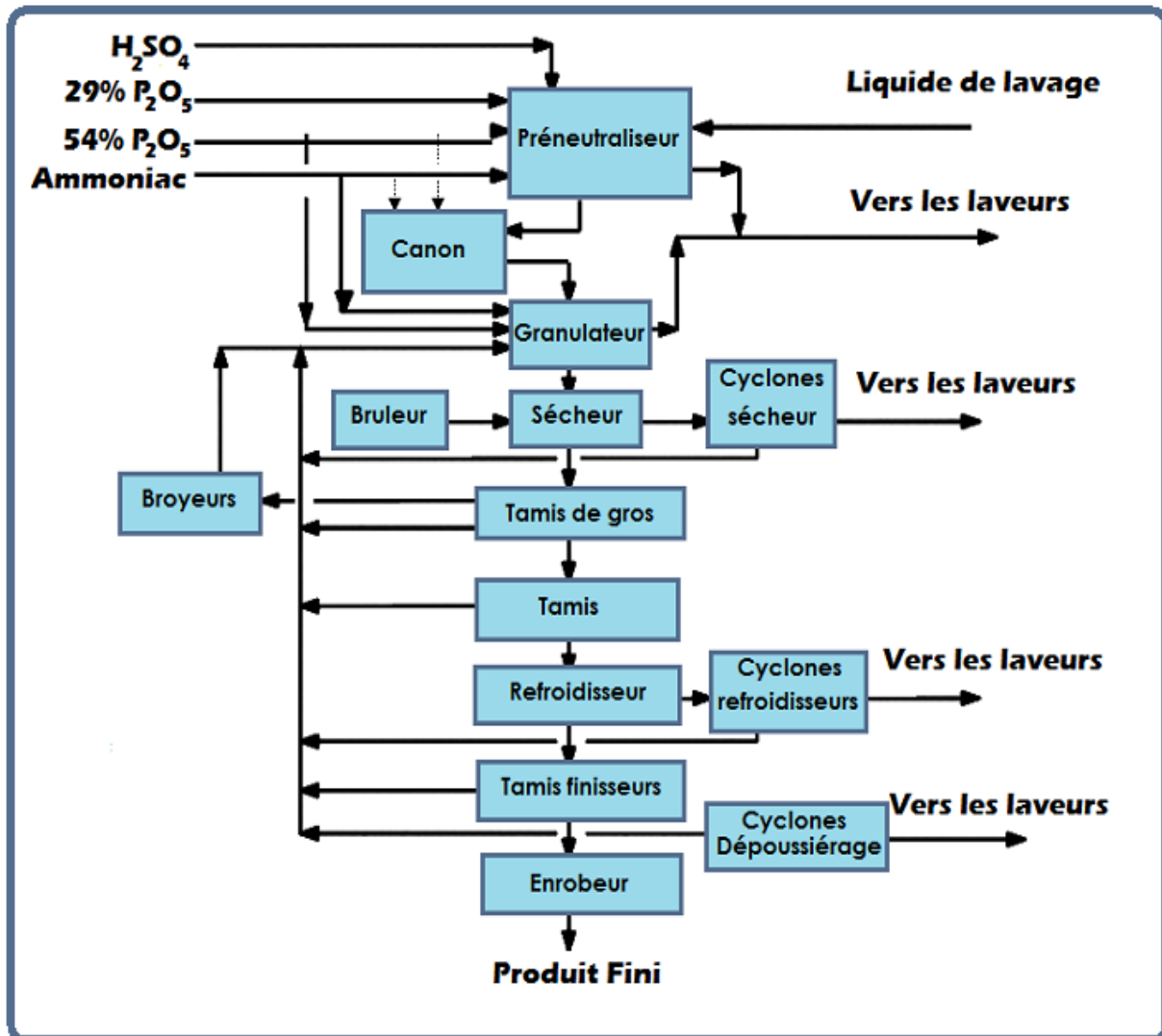


Figure 6 : Schéma du procédé de fabrication des engrais

1. Pré neutralisation

La réaction entre l'ammoniac, l'acide phosphorique 54% et le liquide de lavage s'effectue dans le préneutraliseur. Ce dernier est équipé d'un agitateur qui permet entre autres :

- La réduction des mousses
- La circulation du fluide
- L'amélioration de l'absorption d'ammoniac
- L'homogénéisation du milieu réactionnel et l'uniformité de la température.

Les réactions qui se produisent au sein de préneutraliseur sont les suivantes :

- ① $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{NH}_3 \rightarrow (\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4 + \text{Chaleur } Q_1$
- ② $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4 + \text{NH}_3 \rightarrow (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 + \text{Chaleur } Q_2$

Le préneutraliseur (figure 7) est conçu pour fournir une conversion élevée, un faible temps de séjour moyennement un plus petit diamètre au niveau de la section basse de PN. Cela assure une solubilité maximale du P_2O_5 dans le produit.

Les principaux paramètres qui réagissent la réaction sont :

- * La température du mélange réactionnel.
- * Le rapport molaire de la bouillie.
- * La densité de la bouillie.
- * Le niveau de la bouillie dans le préneutraliseur.

Ces paramètres doivent être contrôlés de manière que le produit obtenu présente les meilleures caractéristiques physico-chimiques répondant aux normes de la qualité.

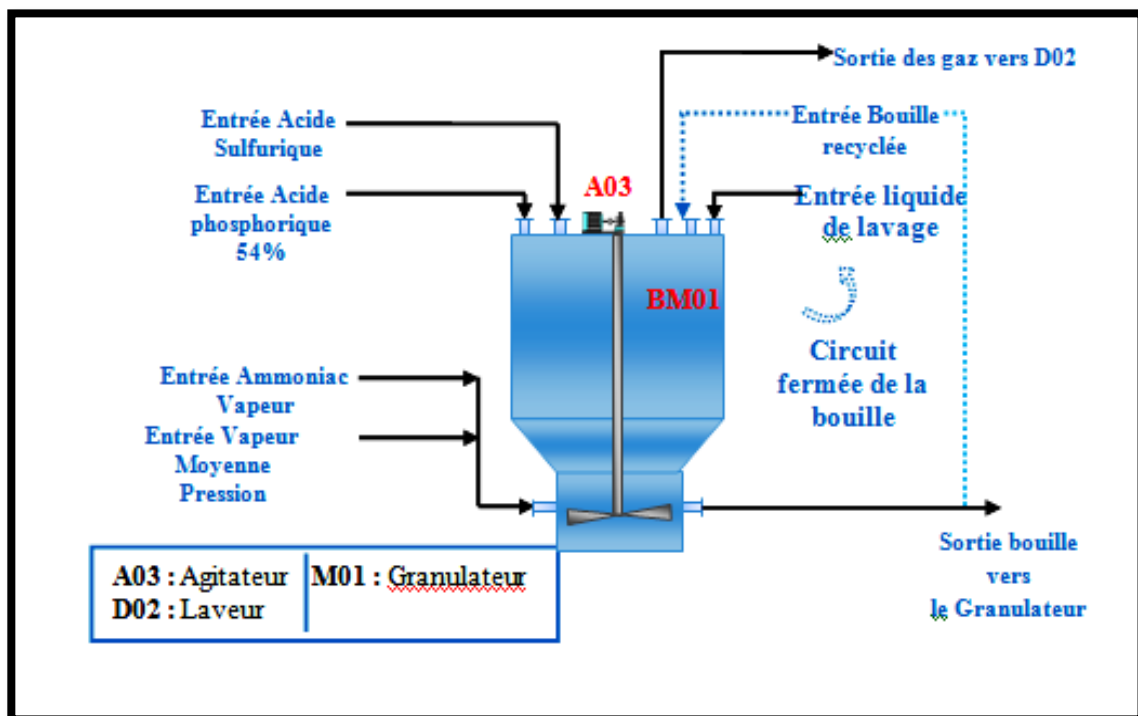


Figure 7 : Schéma descriptif d'un préneutraliseur

2. granulation

Elle s'effectue dans un tambour par pulvérisation de la bouillie préparé dans le préneutraliseur à travers un réacteur tubulaire sur un lit de produit recyclé constituer des fines broyée, une quantité de produit marchand en rotation dans le granulateur. Le rapport entre le produit fini et le produit recycle définie le taux de recyclage.

Le complément de l'ammoniac est apporté au moyen d'une rampe d'injecteur dans le lit de solide .les gaz de granulateur sont aspiré par le ventilateur C02 vers la section de lavage. Le produit granulé s'écoule par gravité à travers une goulotte vers le sécheur.

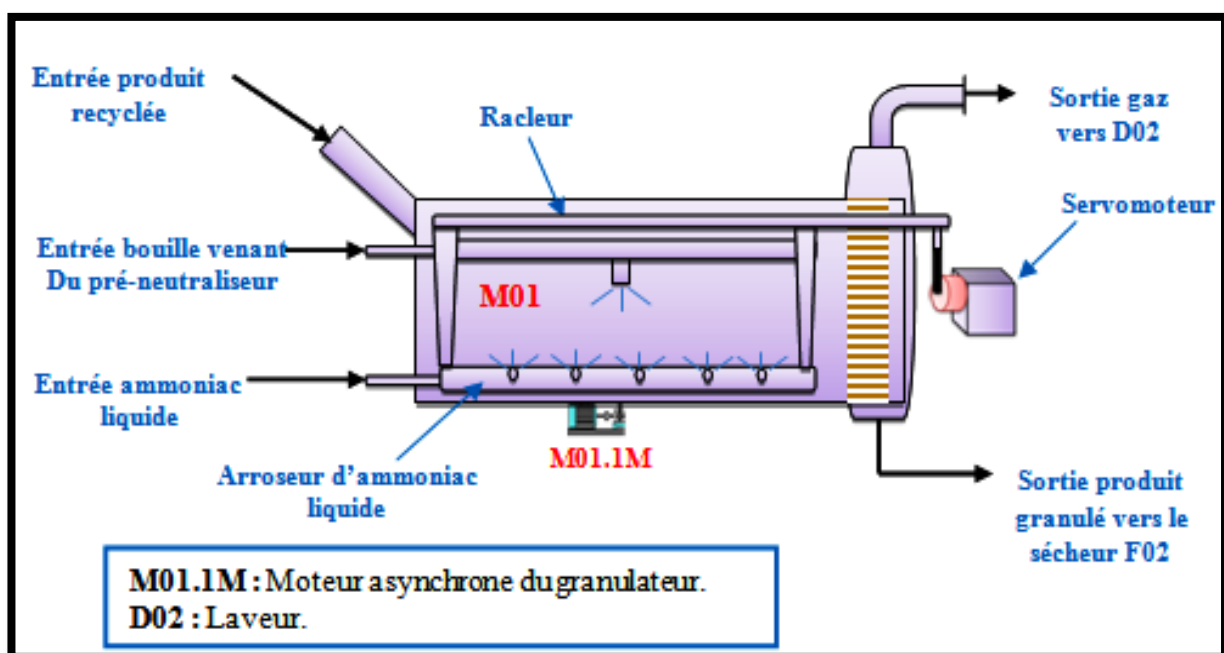


Figure 8 : Schéma d'un granulateur

3. Séchage

L'opération de séchage consiste à débarrasser le produit d'une partie de son eau, afin d'éviter les phénomènes de colmatage des appareils de broyage, criblage et conditionnement ainsi que la prise en masse au cours du stockage de l'engrais.

Les gaz chauds assurant le séchage de l'engrais proviennent d'un four sécheur constitué principalement d'une chambre de combustion à fuel.

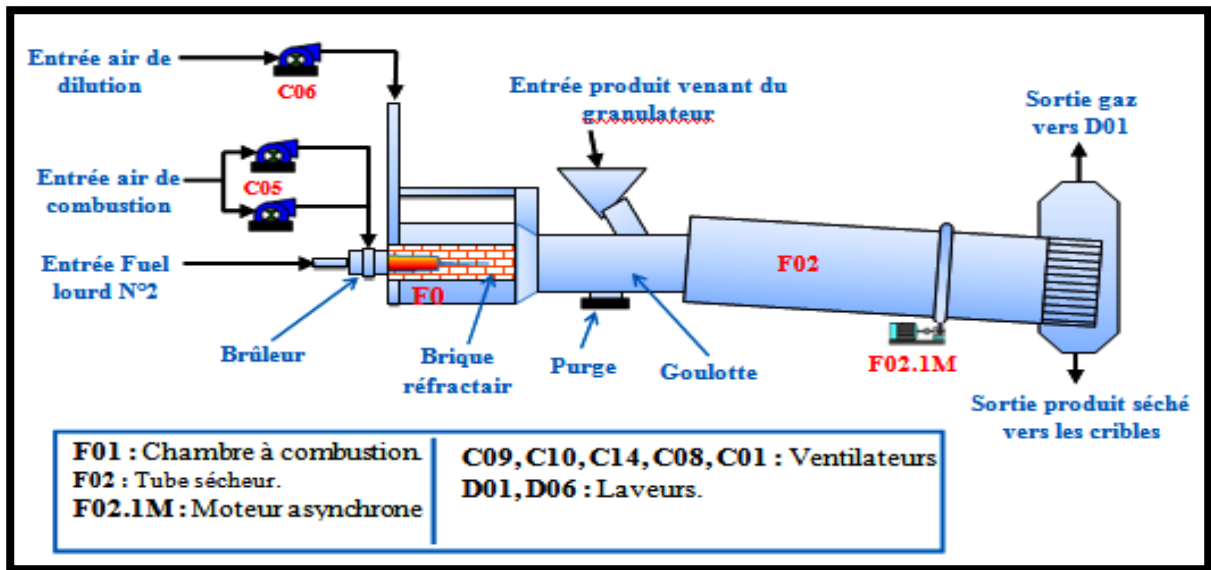


Figure 9 : Schéma descriptif d'un tube sécheur

4. Classification granulométrique

La séparation granulométrique de l'engrais permet de fabriquer un produit marchant à la granulométrie requise entre 2 et 4 mm et d'extraire le produit de recyclage qui alimente le granulateur.

De ce fait l'unité de production est équipée de 4 cribles à doubles étages et 2 cribles finisseurs ainsi que 4 broyeurs pour broyer les sur granulés.

Les fines de criblage sont acheminées directement vers la bande de recyclage ainsi que les gros gains refusés par la toile supérieure des cribles sont acheminé vers des broyeurs pour rejoindre aussi la bande de recyclage. Et le produit marchand est acheminé vers les cribles finisseurs à double étage pour améliorer la qualité de la granulométrie.

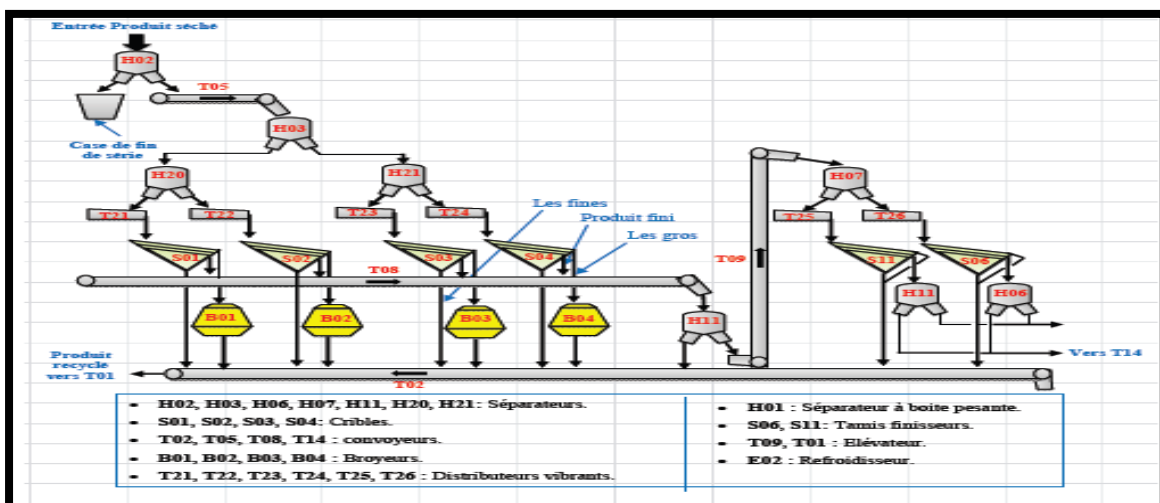


Figure 10 : Schéma descriptif de mode de classification

5. Refroidissement et conditionnement

a. Refroidissement

Le produit venant des tamis finisseurs alimente par gravité un refroidisseur du produit à lit fluidisé dont le rôle est d'abaisser la température du produit fini à 50°C par mise en contact avec l'air ambiant aspiré par deux ventilateurs.

b. Enrobage

Le produit sortant du refroidisseur à une température de 50°C alimente un élévateur à godets lequel alimente l'enrobeur, le produit marchand est enrobé par pulvérisation du fuel ou de l'huile aminée afin d'éviter la prise en masse, la formation des poussières et l'absorption de l'humidité lors du stockage.

Le produit sortant de l'enrobeur est évacué vers une bande de produit fini laquelle alimente trois installations du stockage à l'aide d'une série de convoyeurs à bande.

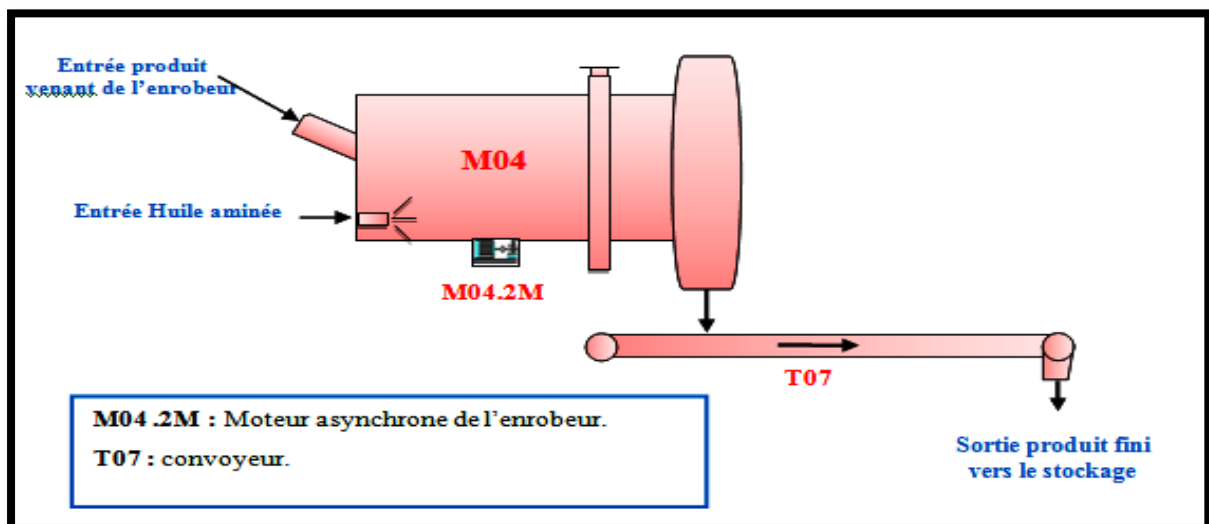


Figure 11 : Schéma du refroidissement et d'enrobage

6. Lavage des gaz et assainissement des équipements

L'assainissement consiste à récupérer et à traiter les émanations des équipements (broyeurs, cribles, refroidisseur, etc. ...) afin de diminuer les pertes de matières (DAP, Acide phosphorique, Ammoniac) et de soulager les équipements ainsi assaini. Il consiste à aspirer les gaz en créant une dépression au niveau des équipements puis à récupérer les solides par des cyclones et enfin à évacuer les gaz ainsi débarrassés de leurs poussières.

Les gaz contenant de l'ammoniac, des poussières et de la vapeur d'eau sortant du granulater subissent un prélavage au niveau de la gaine du granulater avant qu'ils se

réunissent avec les gaz sortant du préneutraliseur pour subir un premier lavage où une majeure partie de l'ammoniac est enlevée en réagissant sur l'acide phosphorique contenu dans le liquide de lavage circulant à l'intérieur de laveur. Afin de récupérer l'ammoniac s'échappant, ces gaz subissent un deuxième lavage en utilisant une solution de phosphate mono-ammonium dilué et d'acide phosphorique et enfin ils subissent un dernier lavage avec de l'eau brute.

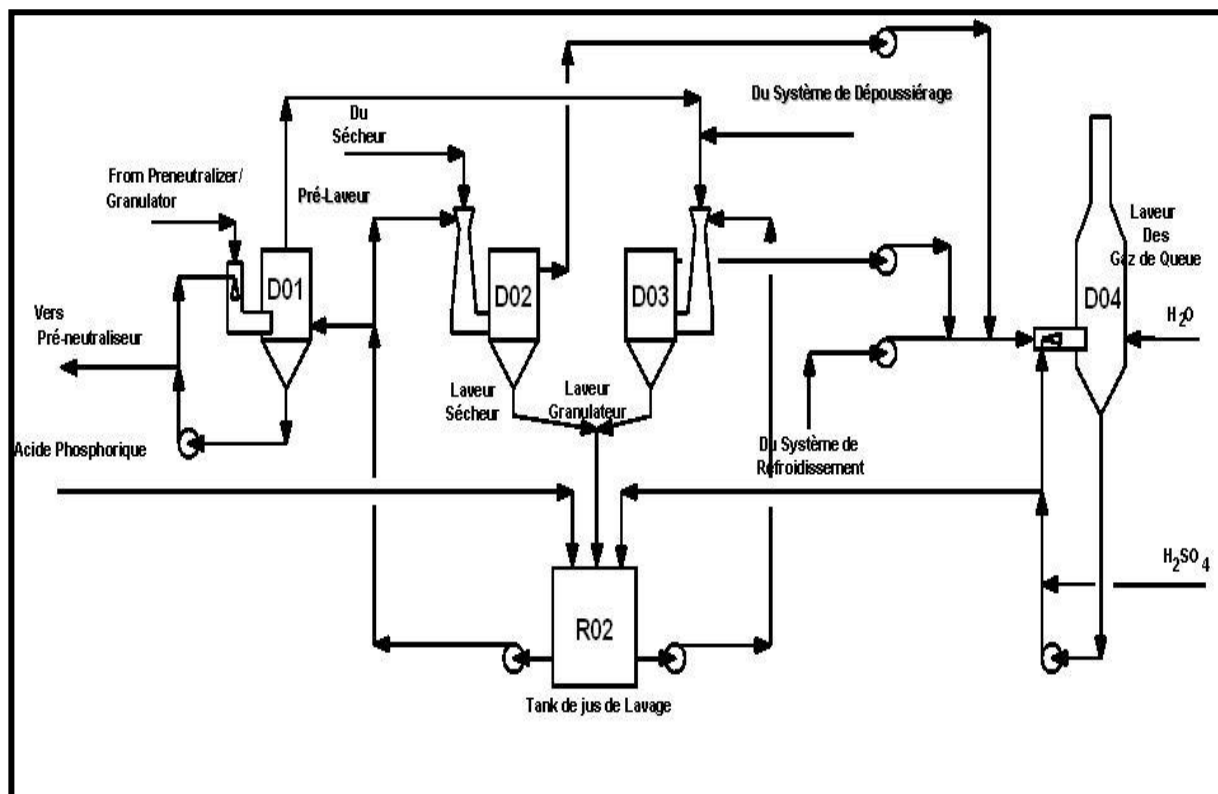


Figure 12 : Schéma général du système de lavage

IV. Analyses et contrôles au sein du laboratoire local

1. Introduction

Le laboratoire local du service production engrais c'est une unité qui assure des analyses dans le but de contrôler la qualité du produit et le bon déroulement des étapes du processus engrais.

Le laboratoire est sous la responsabilité d'un ingénieur d'état et la direction d'un contremaître. La continuité du travail du laboratoire 24 heures sur 24 heures est assurée par quatre équipes des agents. Pour Chaque équipe il y a trois chimistes et un chef d'équipe l'organisation de ces équipes est assurée par une bonne distribution des taches pour chaque agent.

2. Les analyses effectuées au laboratoire

a. Rapport molaire

- **Principe**

La détermination du nombre de mole d'ammoniac par rapport au nombre de mole d'acide phosphorique par la méthode volumétrique.

- **Domaine d'application**

La méthode est applicable aux engrais minéraux (MAP, DAP et NPK).

- **Fréquence d'analyse**

Les analyses de RM du liquide de lavage et de la bouille en préneutraliseur, se font chaque heure demander par le responsable de la ligne.

- **Réactifs**

- Hydroxyde de sodium, solution à 0,5mol/l
- Acide chloridrique, solution à 0.5 mol/l
- Indicateur méthyle orange
- Indicateur phénolphtaléine

- **Appareillage**

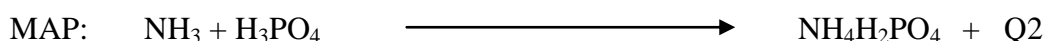
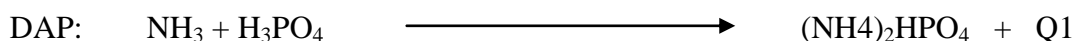
Matériel courant de laboratoire.

- **Mode opératoire**

- ❖ Mettre deux goutte ou trois de l'échantillon dans une erlénmyer additionner de l'eau distillée ;
- ❖ Ajouter quelques gouttes de phénolphtaléine;
- ❖ Titrer par NaOH 0,5N jusqu'à teinte rose (litre Vb)
- ❖ Ajouter quelques gouttes de méthyle orange;
- ❖ Titrer par HCl 0,5 N jusqu'à teinte orange (litre Va);

- **Expression des résultats**

Réaction principale



$$\text{RM} = 2 - \text{V}_B/\text{V}_A$$

b. Analyse de la densité [5]

• **Le principe**

La densité de liquide est mesurée à l'aide d'un densimètre. Les analyses de la densité se font pour les échantillons suivants :

- ❖ Le liquide de lavage du bac R02 : Chaque heure ou sous la demande du responsable de la ligne.
- ❖ Le liquide de lavage de la tour D01 : Chaque heure ou sous demande du responsable de la ligne.
- ❖ La bouillie au pied du pré-neutraliseur PN : Chaque heure ou sous la demande du responsable de la ligne.
- ❖ L'acide phosphorique 54% en P₂O₅.
- ❖ L'acide phosphorique 29% en P₂O₅.

• **Appareillage**

- ❖ Les densimètres (figure13).
- ❖ Eprouvette de 250 ml.

• **Le mode opératoire**

- ❖ Agitation de l'échantillon prélevé.
- ❖ Mettre le liquide à analyser dans une éprouvette de 250ml.
- ❖ Mettre un densimètre convenable dans l'éprouvette.
- ❖ Lire et noter la valeur de la densité indiquée.



Figure 13 : Analyse de la densité

c. Titrage d'anhydride phosphorique

- **Principe**

Après une attaque par l'acide sulfurique et une neutralisation de l'excès d'acide, les ions phosphate forment avec le nitrate de lanthane un précipité de $\text{La}_2(\text{HPO}_4)_3$ et l'acide nitrique qui a dosé par la soude.

- **Domaine d'application**

La méthode est applicable aux engrais minéraux (MAP, DAP et NPK).

- **Fréquence d'analyse**

Elle se fait deux fois par poste ou suite à la demande du chef d'équipe de la ligne.

- **Réactifs**

- Hydroxyde de sodium, solution à 0,1 mol/l
- Acide sulfurique, 50 g/l
- Nitrate de lanthane, 50 g/l
- Indicateur vert de bromocresol
- Indicateur tashero

- **Appareillage**

- Burette automatique.
- Matériel courant de laboratoire.
- Plaque chauffante.

- **Mode opératoire**

- Peser 1 g environ de l'échantillon broyé dans un becher de 250 ml
- Faire l'attaque par 30 ml de H_2SO_4 (50g/l) jusqu'à l'ébullition
- Laisser refroidir puis transvaser dans une fiole de 500 ml, rincer le becher avec l'eau distillée.
- Après agitation pipeter 25 ml dans un becher de 250 ml.
- Ajouter quelques gouttes de vert de bromocresol (indicateur).
- Neutralisation de l'excès d'acide par NaOH 0,5 N jusqu' au virage vert pomme.
- Ajouter 30 ml de $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ (50 g/l) et quelque goutte de tashero et titrer par NaOH 0,1 N jusqu'au virage bleu ciel (V_b).

$$\% \text{P}_2\text{O}_{5\text{total}} = 7,1 V_b / \text{PE}$$

d. Azote ammoniacal (méthode de kjeldahl) [6]

- **Principe**

Distillation de l'ammoniac après déplacement par une solution alcaline, absorption dans un excès de solution titré d'acide sulfurique et titrage en retour avec une solution titrée d'hydroxyde de sodium, en présence de l'indicateur tashero.

- **Domaine d'application :**

La méthode est applicable aux engrais minéraux (MAP, DAP et NPK).

- **Fréquence d'analyse**

Elle se fait deux fois par poste ou suite à la demande du chef d'équipe de la ligne.

- **Réactifs**

- Hydroxyde de sodium, solution à environ 300g/l
- Hydroxyde de sodium, solution titrée à 0.1N
- Acide sulfurique, solution titrée à 0.2N
- Indicateur tashero

- **Appareillage** (figure 14)

- Appareil de distillation BUCHI
- Erlenmyer de capacité 500ml)
- Burette (de capacité 50 ml)
- Pipette à un trait (de capacité 50ml)
- Matras



Figure 14 : Appareil de distillation

- **Mode opératoire**

- ✓ **Préparation**

- Peser à 0,0001g près une prise d'essai (environ 0,7 g pour un échantillon de DAP ou MAP) d'échantillon broyé.

✓ **Dosage**

- Introduire la prise d'essai dans un matras conçu pour l'attaque de l'échantillon
- Dans un erlenmeyer de 500ml introduire 50 ml d'acide sulfurique et quelques gouttes d'indicateur tashiro.
- Brancher le matras et l'erlenmeyer dans l'appareil de distillation.
- Ajouter dans le matras 50 ml d'hydroxyde de sodium 300g/l et environ 10 ml d'eau distillée à l'aide des bidons réservés à ces derniers.
- Démarrer l'analyse en utilisant la touche « START ».
- Distiller pendant 8 minutes.
- A la fin de la distillation, laver le tube introduit dans l'erlenmeyer puis retire l'erlenmeyer.
- Titrer en retour l'excès d'acide sulfurique avec la solution d'hydroxyde 0,1N.

✓ **Expression des résultats :**

Donc la formule sera comme suivante :

$$\%N_2 = (50 - V_b) \times (0,28/P.E)$$

Avec : V_b : Tomber de burette de NaOH 0,1N à l'équivalence.

e. Granulométrie [7]

➤ **Principe :**

La détermination de dimension des grains des produits finis par tamisage.

➤ **Domaine d'application :**

La méthode est applicable aux engrais minéraux (MAP, DAP ,TSP et NPK).

➤ **Domaine d'application :**

L'analyse granulométrique se fait chaque deux heures et suite à la demande du responsable de la ligne.

• **Appareillage** (figure15)

- Série de tamis > 4mm ; >3,15mm ; > 3mm ; > 2,5mm ; > 2mm ; >1mm.
- Diviseur à riffle et balance.

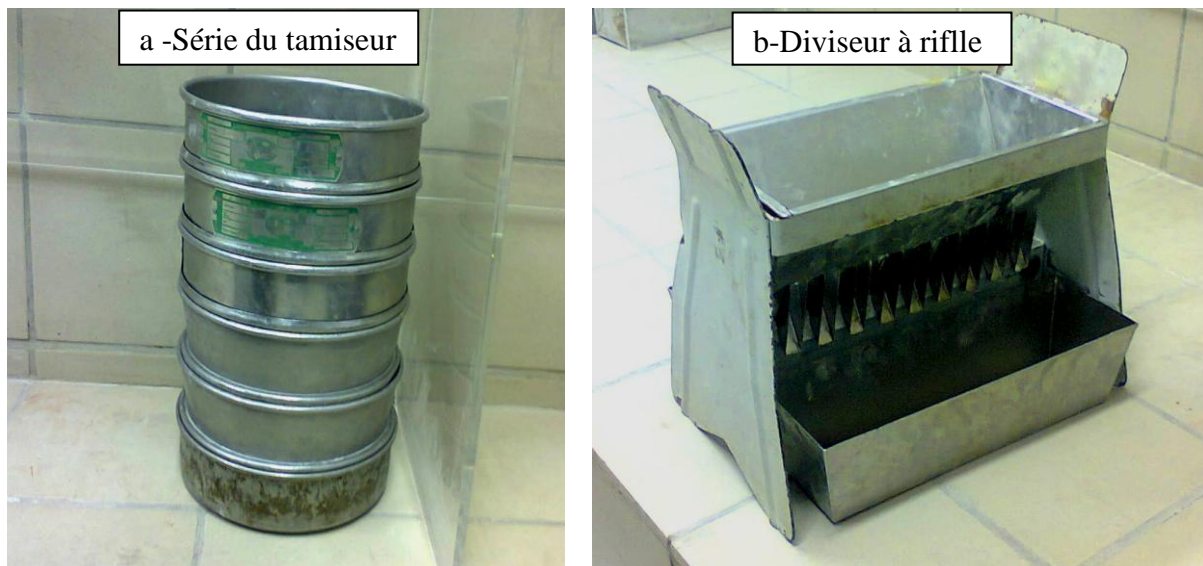


Figure 15 : Série du tamiseur (a) et diviseur à rille (b)

- **Mode opératoire :**

- Faire le quartage de l'échantillon par le diviseur à rilles pour obtenir un échantillon représentatif de 100g P.E ;
- Faire passer la prise d'essai dans la série de tamis > 4mm; >3,15mm ; > 3mm ; > 2,5mm ; > 2mm; >1mm respectivement du haut vers le bas ;
- Faire le tamisage à l'aide d'un vibreur pendant 5 min ;
- Peser Chaque refus des tamis en cumulé.

- **Expression des résultats :**

$$\% = (m \times 100) / P.E$$

f. Taux de solides par centrifugation [8]

- **Principe**

L'acide est centrifugées, les matières solides retenues sont lavées afin d'éliminer l'acide phosphorique d'imprégnation, séchées puis pesées.

- **Domaine d'application**

Acides phosphoriques à teneurs variables.

- **Domaine d'application**

Elle se fait au moins 3 fois par poste ou suite à la demande de l'unité 16 et du chef de service.

- **Appareillage**

- Centrifugeuse avec porte-tubes - 2000 t/mn

- tube de 5 ml
- Etuve réglée à 60 °C
- Matériels courant de laboratoire.

- **Mode opératoire**

- Peser le tube à centrifuger préalablement séché, soit T0 ;
- Bien homogénéiser l'échantillon d'acide phosphorique ;
- Introduire une masse M0 dans le tube et le peser ;
- Centrifuger à 2000 t/mn pendant 10 mn ;
- Eliminer le surnageant ;
- Peser, soit M1.

- **Expression des résultats :**

$$\text{Solide (\%)} = [(M_1 - T_0) / (M_0 - T_0)] \times 100$$

Avec :

M₀ = masse de la prise d'essai en grammes de l'acide phosphorique

M₁ = masse finale contenue dans le tube à essai.

T₀ = masse du tube à essai vide en grammes.

- g. **Détermination du pH**

- **Principe**

La mesure du pH est faite pour les liquides et les produits finis dissous dans l'eau à l'aide d'un pH-mètre.

- **Domaine d'application**

Méthode applicable aux engrais pour lesquels est prévue la détermination du pH.

- **Domaine d'application**

Les analyses du pH du liquide D01 et D04 se font chaque 2 heures ou chaque fois demande par le responsable de la ligne.

- **Réactifs**

- Solutions étalent :

pH 4,00 à 20°C ; pH 7,00 à 20°C ; pH 10 à 20°C

- **Appareillage** (figure 16)

- pH mètre équipé d'une électrode de verre
- Matériel courant de laboratoire.



Figure 16 : Image d'un pH mètre

- **Mode opératoire**

- Allumer le pH mètre et attendre 10 mn pour avoir une stabilité de l'appareil puis on étalonne l'appareil. Pour la mesure du pH, il suffit du :
 - prolonger l'électrode au sein de la solution
 - Agiter la solution à analyser.
 - Laisser un certain temps (environ 3 mn) jusqu'à stabilité de la valeur et lire la valeur correspondante

h. Analyse du taux de l'humidité [9]

- **Mode opératoire**

- Mettre la thermo balance à zéro (figure 17).
- Mettre la prise d'essai dans la thermo-balance.
- Entrer et valider les paramètres de marche de l'appareil (température 75 °C temps 20 mn)
- Mise en marche de l'appareil en appuyant sur le bouton START.
- Après l'écoulement de 20 min le bouton START se met à clignoter.
- Relever le résultat affiché.



Figure 17 : Image d'un Thermo balance

Partie 2

Optimisation des écarts d'analyse des titres en P_2O_5 dans les engrais DAP entre les deux laboratoires, local et central

I. Etude comparative des deux méthodes d'analyse des titres en anhydride phosphorique et en azote dans les engrais, entre les deux laboratoires local et central

Introduction

Dans le but d'assurer la qualité des titres en anhydride phosphorique et en azote du produit fini, engrais type DAP, le Maroc phosphore a mis en place un laboratoire central comme un laboratoire accrédité qui effectue ces analyses par spectrophotométrie et celles de l'azote par la distillation (méthode de kjeldahl).

Une étude comparative entre les résultats des titres en anhydride phosphorique et en azote du produit fini DAP, des deux laboratoires local et central. Cette étude aura pour objectif de juger la fiabilité des résultats.

Pour ce faire l'utilisation des tests statistiques s'avère essentielle. Dans un premier temps on vérifie que la distribution des données suit une loi normale, ensuite on teste l'homogénéité des variances et enfin celle des moyennes.

1. Etude statistique

a. Test de normalité

Avant d'entamer une étude statistique et pour pouvoir utiliser un certain nombre de test, il faut s'assurer que la population étudiée suit une loi normale (gaussienne) [10].

Dans cette étude on a opté pour le test de Shapiro –Wilk. Le calcul été fait par le logiciel statistique minitab.

La règle du test est la suivante :

$$W_{\text{obs}} = \frac{(\sum_{j=1}^p a_j d_j)^2}{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{X})^2}$$

✚ Si p-value (W_{obs}) > α , on accepte, au risque choisi, l'hypothèse de normalité de la série de mesure.

✚ Si p-value (W_{obs}) < α , on rejette l'hypothèse de normalité de la série de mesure.

b. Test d'homogénéité des variances

Une fois qu'on a déterminé la nature de la distribution de la population étudiée on passe au test paramétrique pour comparer les variances.

Pour comparer la précision de deux méthodes ou de deux séries de mesures. Nous disposons de deux séries, n_1 et n_2 mesures, extraites de deux populations à distribution normale. D'après les écarts types estimés S_1 et S_2 , on peut admettre l'hypothèse que les variances des populations sont égales.

* Méthode de comparaison :

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

$$F_{obs} = \frac{S_1^2}{S_2^2}$$

Ce rapport est comparé à la valeur critique F_{th} de Fisher donnée par la table 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 $F \geq F_{th}$, les deux variances diffèrent significativement.

c. Test d'homogénéité des moyennes

On calcule les deux moyennes. Puis on fera le test de STUDENT qui défini par la relation suivante :

$$T_{obs} = \frac{|\bar{X}_1 - \bar{X}_2|}{\sqrt{\frac{S^2}{n_1} + \frac{S^2}{n_2}}}$$

Dans le cas d'homogénéité des variances on prend :

$$S = \sqrt{\frac{v_1 S_1^2 + v_2 S_2^2}{v_1 + v_2}}$$

Cette valeur du T est comparé à la valeur critique T_{th} de student donnée par la table de student à l'intersection de la colonne (n_1+n_2-2) et la ligne (la confiance $1-\alpha/2$).

✚ Si $t < T_{th}$, les deux moyennes ne diffèrent pas significativement.

✚ Si $t \geq T_{th}$, les deux moyennes diffèrent significativement.

2. Résultats et discussion

Avant de procéder à l'étude comparative entre les deux méthodes, il faut obligatoirement faire un traitement statistique des données afin de juger la validité des données pour appliquer les tests de comparaisons.

✓ Test de normalité

C'est une condition nécessaire pour procéder ensuite à une régression linéaire, ce test s'applique pour prouver que les grandeurs d'influences sont suffisamment maîtrisées

Le calcul est fait par le logiciel statistique Minitab, le graphe ci-dessous illustre la distribution des données avec $\alpha=0,05$. Les données sont les valeurs des titres du P_2O_5 des différents échantillons du produit fini (DAP).

Les titres en P_2O_5 du laboratoire central sont effectués par spectrophotométrie, et ceux du laboratoire local sont effectués par volumétrie (Titrage d'anhydride phosphorique). Les valeurs sont illustrées dans la figure 18 :

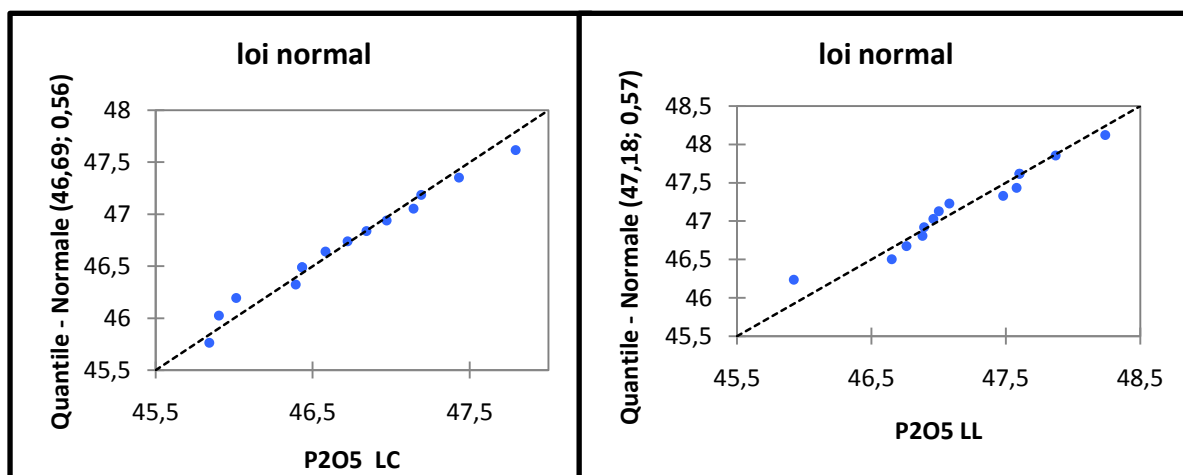


Figure 18 : Droites de Shapiro-Wilk au terme du P_2O_5

Les analyses des titres en azote dans l'engrais DAP sont effectuées au sein des deux laboratoires, central et local par la même méthode (méthode de distillation), selon le mode opératoire d'azote ammoniacal. Les valeurs sont illustrées dans la figure 19 :

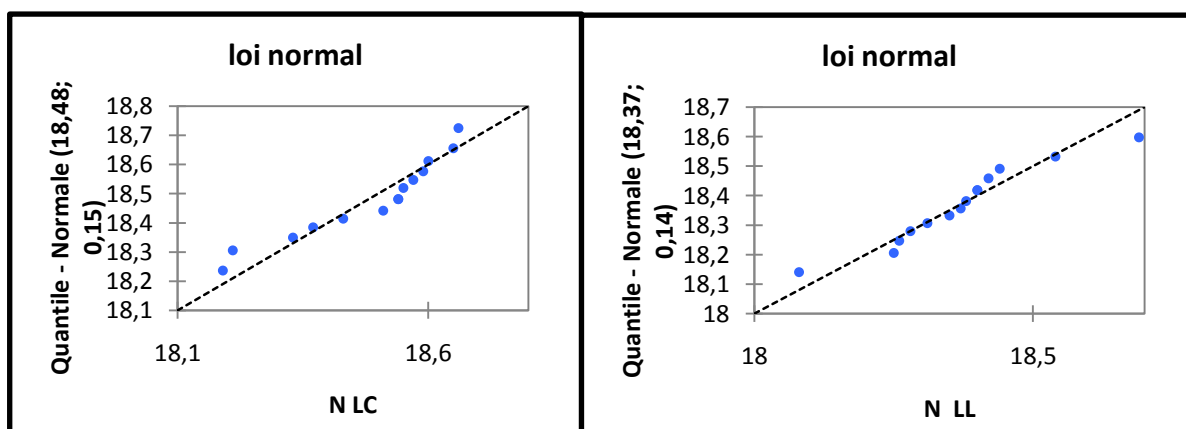


Figure 19 : Droites de Shapiro-Wilk au terme de l'azote

Les valeurs de p-value trouvé par l'application de test de Shapiro et Wilk sont résumés dans le tableau 5 :

Variable /Test	p- value (Shapiro-Wilk)
P ₂ O ₅ LC	0,889
P ₂ O ₅ LL	0,774
N ₂ LC	0,079
N ₂ LL	0,616

Tableau 5 : Résultats d'application de tes de Shapiro et wilk

Les deux populations étudiées suivent une loi de distribution normale puisque p-value est supérieur à α (5%). On peut donc continuer notre étude et appliquer les tests de comparaison des variances et des moyennes.

Engrais DAP	% P ₂ O ₅ LC	% P ₂ O ₅ LL	% N ₂ LC	% N ₂ LL
Moyenne	46,69	47,18	18,48	18,37
variance	0,335	0,347	0,023	0,020
F	1,035		1,150	
F critique	2,576		2,576	
t	2,216		2,010	
t critique	2,055		2,055	

Tableau 6 : Résumé des résultats d'application des deux tests

A partir des résultats du tableau 6, on conclue que les variances sont homogènes pour l'anhydride phosphorique que l'azote, ceci que nous permet d'utiliser un écart type fusionné dans le test de student. L'application de test de student, nous permet de conclure que les moyennes sont homogènes pour les mesures de l'azote, dans les deux laboratoires, par contre celles de l'anhydride phosphorique ne sont pas homogènes.

Conclusion :

Les analyses de l'azote sont équivalentes entre les deux laboratoires, mais celles d'anhydride phosphorique ne sont pas équivalentes, il existe un écart significative. Une nouvelle étude s'impose :

Quel est l'origine de cette différence ? Et quelle sont les solutions proposées pour surmonter ces écarts ?

Une observation des modes opératoires de l'analyse de P_2O_5 par volumétrie et par spectrophotométrie nous a permis de dégager les causes principales qui sont regroupées par le diagramme d'Ishikawa (figure 20) :

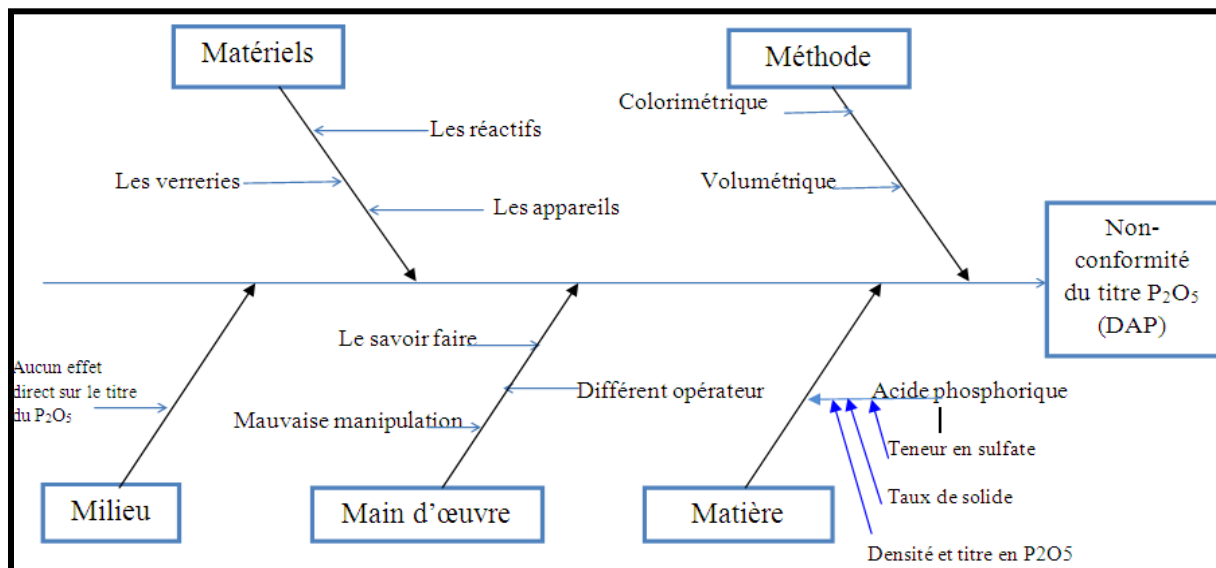


Figure 20 : Diagramme causes et effet

II. Généralités sur la validation d'une méthode analytique

1. Définition

Selon la norme ISO/CEI 17025 la validation 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 [11].

On peut définir aussi comme l'ensemble des opérations nécessaires pour prouver que le protocole est suffisamment exacte et fiable pour avoir confiance dans les résultats fournis et ceci pour un usage déterminé.

2. Critères de validation

Une caractéristique de performance est une qualité fonctionnelle qui peut être attribuée à une méthode d'analyse. Ces caractéristiques sont plusieurs : la spécificité, l'exactitude, la précision, la fidélité, la répétabilité, la reproductibilité, la récupération, la capacité de détection et la robustesse.

Dans ce travail nous avons essayé de déterminer les paramètres suivants : la linéarité, la spécificité, la justesse et la fidélité (Répétabilité et Reproductibilité).

a. Linéarité [12]

La linéarité d'une procédure d'analyse et sa capacité de donner des résultats directement proportionnels à la concentration de la substance à quantifier dans l'échantillon.

L'organigramme de la linéarité :

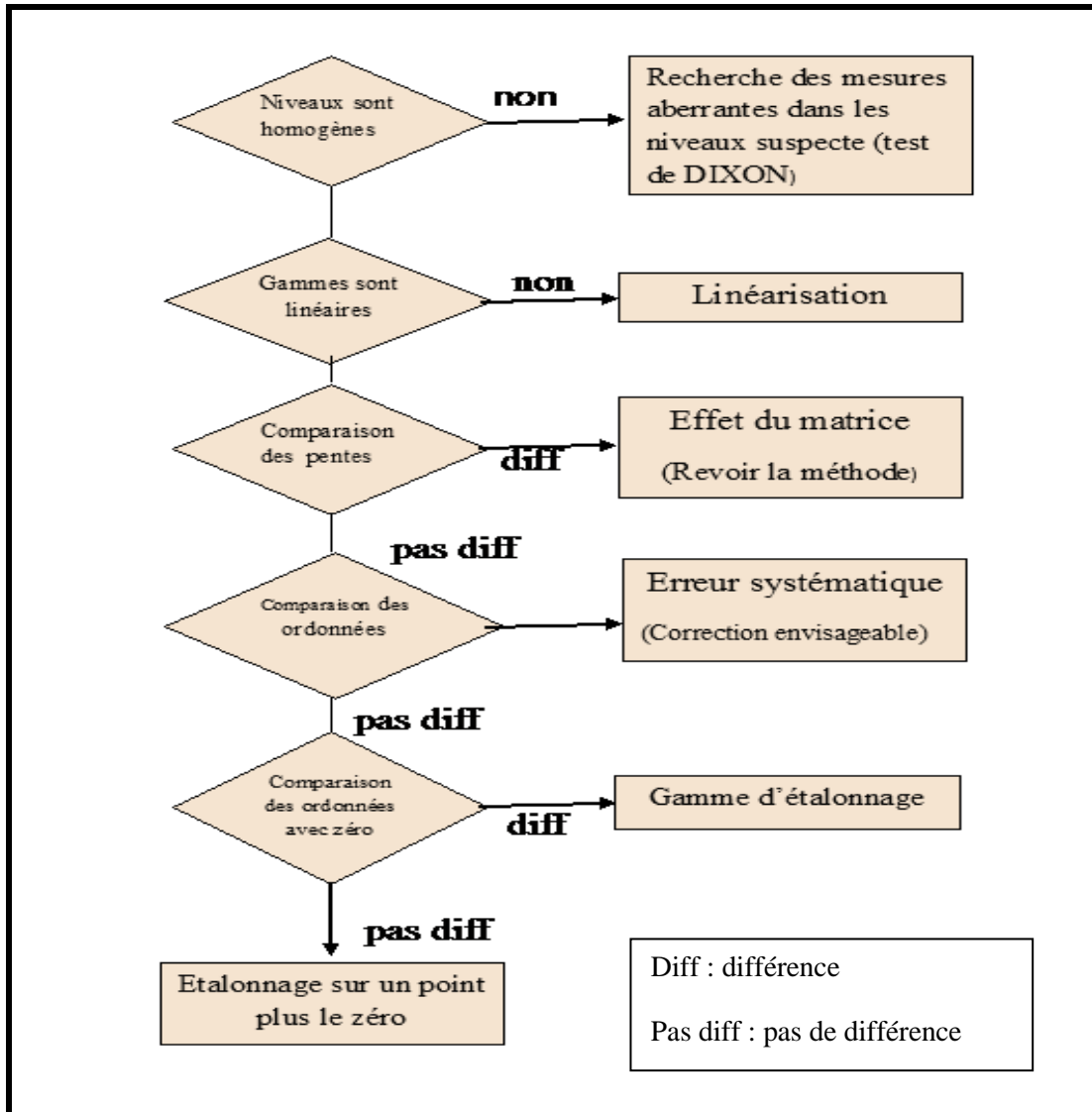


Figure 21 : Organigramme de validation de la linéarité

a. Justesse [13]

Exprime l'écart de l'accord entre la valeur moyenne obtenue à partir d'une série des essais et la valeur qui accepte comme une valeur conventionnellement vrais (valeur de référence).

b. Fidélité [14]

La fidélité d'une procédure analytique exprime « l'étroitesse de l'accord (mesure de la dispersion) entre une série de mesures obtenues à partir de plusieurs prises d'essai provenant d'un même échantillon homogène, dans les conditions prescrites». La fidélité traduit uniquement la distribution des erreurs aléatoires et n'a aucune relation avec la valeur vraie ou spécifiée. On étudie la répétabilité et la reproductibilité.

Elle peut être considérée à deux niveaux :

- **Répétabilité**

La répétabilité est la fidélité obtenue dans des conditions opératoires identiques (conditions où les résultats d'essai indépendants sont obtenus par la même méthode sur des échantillons d'essai identiques dans le même laboratoire, par le même opérateur, utilisant le même équipement et pendant un court intervalle de temps) Elle est également appelée fidélité intra-essai.

- **Fidélité intermédiaire**

La fidélité intermédiaire est l'expression de la variabilité intra-laboratoire (conditions où les résultats d'essai indépendants sont obtenus par la même méthode sur des échantillons d'essai identiques dans le même laboratoire, avec des jours différents, des analystes différents, et des équipements différents).

- **Reproductibilité**

La reproductibilité est l'expression de la variabilité inter-laboratoires (conditions où les résultats d'essai sont obtenus par la même méthode sur des échantillons d'essais identiques dans différents laboratoires, avec différents opérateurs et utilisant des équipements différents).

c. Intervalle de dosage

L'intervalle de dosage d'une procédure d'analyse est la région entre les niveaux supérieurs et d'inférieurs (ces valeurs incluses) pour la quelle il a été démontré que la procédure est appropriée quant à son exactitude (justesse+fidélité) et sa linéarité, en utilisant la méthode décrite.

f. Fonction de réponse [15]

La fonction de réponse traduit à l'intérieur de l'intervalle de dosage, la relation existant entre réponse et la concentration en substance à examiner dans l'échantillon.

La fonction de réponse monotone la plus simple qui exprime cette relation est appelé « courbe d'étalonnage ».

III. Validation de la méthode spectrophotométrique d'analyse d'anhydride phosphorique dans le DAP, au sein de laboratoire local

1. Présentation de la méthode

- **Type de la méthode**

Norme adaptée à la matrice acide, gypse, engrais et eaux.

- **Principe**

En présence des ions vanadiques et molybdiques, les ortho phosphatés donnent en milieu acide, un complexe jaune : le phosphovanadomolybdique, dont l'absorbance est mesurée à 430 nm par spectrophotométrie.

2. Domaine d'application

- Acides phosphoriques à teneurs variables à partir de 0,1%.
- Phosphates à teneurs variables à partir de 1%.
- Engrais à teneurs variables à partir de 1%.
- Gypse à teneurs variables à partir de 0,1%.

3. Réactifs

- Eau distillé
- Vanado-molybdique
- Solutions-étalons de P_2O_5

4. Préparation de la solution mère

Préparer des solutions-étalons à l'aide de phosphate monoammonique ($NH_4H_2PO_4$) ou mono potassique (KH_2PO_4) préalablement séché pendant deux heures à $110^\circ C$. Utiliser des produits purs pour analyse, de titre garanti et contrôlé. A titre d'exemple, il est possible d'opérer comme suit :

Constituer une solution-mère en introduisant 2.875 g de phosphate mono potassique (KH_2PO_4) dans une fiole jaugée de 1000 ml.

Dissoudre dans environ 500 ml d'eau. Après dissolution, compléter au trait de jauge. La solution contient 1.5 g/l en P_2O_5 .

Préparer une solution mère contenant 150 mg/l en P_2O_5 à partir de la solution contenant 1.5 g/l en P_2O_5 : Diluer 100 ml de cette solution dans 1 litre d'eau distillée.

5. Préparation des étalons

Dans des fioles jaugées de 100 ml, préparer cinq solutions filles à partir de la solution-mère conformément au tableau 7 ci-dessous : les introduire dans des fioles jaugées de 100 ml contenant déjà 25 ml de réactif vanadomolybdique et compléter au volume avec de l'eau distillée sans attendre. Agiter et laisser reposer au moins 15 mn et au plus 30mn après la mise à volume.

Solutions-témoins d'indice	Solution-fille en (ml)	Teneur en P_2O_5 (ppm)
T0	0	0
T1	5	7,5
T2	10	15
T3	15	22,5
T4	20	30

Tableau 7 : Gamme d'étalonnage

6. Préparation des standards de validation

Dans des fioles jaugées de 100 ml, préparer cinq solutions filles à partir de la solution-mère puis on dope tout par 2ml de l'échantillon de référence. Les introduire dans des fioles jaugées de 100 ml contenant déjà 25 ml de réactif vanadomolybdique et compléter au volume avec de l'eau distillée sans attendre. Agiter et laisser reposer au moins 15 mn puis on les passé respectivement par la spectrophotométrie (figure 22).



Figure 22 : Appareil de spectrophotométrie

7. Résultats et discussions

Les résultats obtenus sont présentés dans les tableaux 8 et 9 :

Niveau	Concentration (ppm)	Absorbance	Abs moy	si ²
0	0,000	0,016	0,019535	1,11136E-05
	0,000	0,021		
	0,000	0,022		
1	7,500	0,164	0,163157	2,45637E-05
	7,500	0,158		
	7,500	0,168		
2	15,000	0,295	0,300672	2,43163E-05
	15,000	0,303		
	15,000	0,304		
3	22,500	0,442	0,447212	3,71222E-05
	22,500	0,454		
	22,500	0,446		
4	30,000	0,586	0,590371	4,14021E-05
	30,000	0,587		
	30,000	0,598		

Tableau 8 : Gamme d'étalonnage

Niveau	Concentration (ppm)	Absorbance	Abs moy	si ²
0	0.000	0.016	0.020	1.1114E-05
	0.000	0.021		
	0.000	0.022		
1	0.100	0.024	0.023987	4.6333E-08
	0.130	0.024		
	0.140	0.024		
2	7.680	0.168	0.167777	1.657E-09
	7.670	0.168		
	7.690	0.168		
3	15.104	0.309	0.312126	5.8316E-06
	15.107	0.313		
	15.110	0.314		
4	22.500	0.442	0.447212	3.7122E-05
	22.500	0.454		
	22.500	0.446		
5	30.040	0.594	0.596528	3.4383E-06
	30.050	0.597		
	30.070	0.598		

Tableau 9 : Gamme de validation

a. Vérification de l'homogénéité des variances des niveaux

Ce test permet de vérifier l'homogénéité des variances des concentrations déterminées à partir de la droite d'étalonnage, et ceci par l'application de test de COCHRAN (Tableau 8) :

	S ² max	$\sum S_i^2$	C1 cal	C(5%)
Gamme d'étalonnage	4.14021E-05	0.00013852	0.2988938	0.684
Gamme de validation	3.71222E-05	5.7554E-05	0.6450018	0.676

Tableau 10: Résultats de l'application de test de COCHRAN

Interprétation statistique :

La valeur de C calculée est inférieure à la valeur lue dans la table de COCHRAN Ccritique au risque de 5%. On conclue que les variances des niveaux sont homogènes.

b. Validation des droites de régression des standards et des gammes de validation.

Dans le tableau 9, on regroupe les paramètres des droites de régression de la gamme d'étalonnage et celle de la validation.

Paramètres	a1	S ² a1	b1	S ² b1	r1
Gamme d'étalonnage	0.019009702	1.4852E-08	0.0190439	5.012E-06	0.99973
Gamme de validation	0.01911063	5.152E-09	0.0208345	1.4568E-06	0.99988

Tableau 11 : Calcul des paramètres de droite de régression

c. Test de l'existence d'une pente significative par le test de FISHER (ANOVA)

Le tableau 10 regroupe les résultats d'analyse de la variance pour la signification des pentes

	Sources de variation	SCE	DDL	Variance	F1	F(5%;1;N-2)
Gamme d'étalonnage	Résiduelle	0.0003258	13	2.5062E-05	24331.59	4.49399848
	Régression	0.6098098	1	0.60980981		
	Total	0.6101356	14			
Gamme de validation	Résiduelle	0.0001849	16	1.1554E-05	70891.5	4.49399848
	régression	0.8190464	1	0.8190464		
	Total	0.8192313	17			

Tableau 12 : Analyse de la variance pour la signification de la pente

Conclusion

La valeur de F calculé est supérieur à la valeur critique. On conclut l'existence d'une pente significatif au seuil de probabilité considéré 5%. Il existe une dépendance linéaire entre la concentration et l'absorbance.

d. Test de validité de la droite de régression par le test de FISHER (ANOVA)

Le tableau 11 regroupe les résultats d'analyse de la variance pour le manque d'ajustement :

	Sources de variation	SCE	DDL	S ²	F _{nl}	F(5% p-2 N-p)
Gamme d'étalonnage	Résiduelle	0.0003258	13		0.58688285	3.7082
	Erreur expérimental	0.000277	10	2.77E-05		
	Erreur modèle	4.878E-05	3	1.63E-05		
Gamme de validation	Résiduelle	0.0001849	16		2.9997035	3.7082
	Erreur expérimental	1.870416	12	0.155868		
	Erreur modèle	1.8702311	4	0.467558		

Tableau 13 : Analyse de la variance pour le manque d'ajustement

Interprétation des résultats :

La valeur de F calculée de non linéarité est inférieure à la valeur lue sur la table du FISHER, alors le test n'est pas significatif. Autrement dit il n'existe pas un manque d'ajustement, donc les erreurs du modèle sont négligeable.

Le domaine de la linéarité [0ppm 30ppm] est considéré comme valide au seuil de probabilité 5%.

e. La comparaison entre les deux pentes et des ordonnés à l'origine de la gamme d'étalonnage et la gamme de validation

On peut déduire les paramètres des deux droite D1 (sans matrice) et D2 (avec matrice). Ces valeurs sont regroupées dans le tableau 6 :

	Standard d'étalonnage	Standard de validation
Pente a	0.0190	0.01911
S ² a	1.485E-08	5.15176E-09
Ordonné à l'origine b	0.0190439	0.02083448
S ² b	5.012E-06	1.45681E-06
R ²	0.999733	0.999887
Sr ²	2.506E-05	1.15535E-05

Tableau 14 : Paramètres des droites de régression

Cette vérification se fait par un test de STUDENT (tableau 13). Les valeurs b₁, b₂, S²b₁ et S²b₂ de permettent de calculer T₁ et T₂. Ces valeurs sont comparées à celles lu sur les tables de STUDENT pour un risque de 5%.

	Pente	ordonné	b ₁ et 0	b ₂ et 0
T	0.7135	0.7039	8.5060	17.2616
T_{cri(95%.N-4)}	2.0452	2.0452	2.1603	2.1009

Tableau 15 : Résultats d'application de test de Student

Interprétation des résultats :

Puisque la valeur de t calculée est inférieure à la valeur de t critique, on peut conclure que les pentes (a₁ et a₂) sont significativement homogènes, c'est à dire qu'il n'y a pas un effet de matrice. Alors la méthode est spécifique

Puisque la valeur de t calculée est inférieure à t critique au seuil de probabilité de 5%, on peut conclure que les ordonnées à l'origine (b₁ et b₂) sont équivalentes c'est à dire qu'il n'y a pas un effet systématique.

Puisque la valeur de t calculée est supérieure à la valeur de STUDENT critique. On peut donc conclure que les ordonnées à l'origine (b₁ et b₂) sont significativement différentes de zéro, au seuil de probabilité (5%). Dans ce cas on doit calibrer avec une gamme.

Conclusion : la linéarité de la méthode et validé au seuil de probabilité de 5 % dans la gamme [0ppm, 30ppm] en titre de P₂O₅. On conclue également que la méthode est spécifique.

8. Etude de la justesse

Le tableau 14 suivant regroupe les concentrations et les absorbances lues par la spectrophotométrie, pour chaque niveau de concentration, la même mesure est répété trois

fois, avec **Q. Retrouvée** = $\frac{y_{ij}-a_0}{a_i}$ a_i : la pente du jour.

Niveau	Q.introduite	Abs	Q. Retrouvée	Rij%
1	7.500	0.153653	7.810074	104.134
	7.500	0.157971	7.933967	105.786
	7.500	0.167846	7.000000	93.333
2	15.000	0.295012	14.995253	99.968
	15.000	0.302967	15.216275	101.442
	15.000	0.304038	15.730835	104.872
3	22.500	0.441912	22.462078	99.831
	22.500	0.453869	22.795207	101.312
	22.500	0.445856	23.068456	102.526
4	30.000	0.585903	29.781039	99.270
	30.000	0.587464	29.504909	98.350
	30.000	0.597746	30.927199	103.091

Tableau 16 : Calcul de taux de recouvrement de la justesse

a. Vérification de l'homogénéité des variances des niveaux

Dans le tableau 15 suivant, on calcule l'écart-type pour chaque niveau de concentration

niveau	Rij%	R moy	si ²
1	104.134	101.085	45.74413543
	105.786		
	93.333		
2	99.968	102.094	6.331128745
	101.442		
	104.872		
3	99.831	101.223	1.821677128
	101.312		
	102.526		
4	99.270	100.237	6.320066323
	98.350		
	103.091		

Tableau 17 : Calcul des variances de chaque niveau de concentration

Le tableau 16 suivant regroupe les résultats du test de COCHRAN

S ² _{max}	∑si ²	C ₀ calculé	C (5%)
45.7441354	60.217008	0.760	0.768

Tableau 18 : Résultats de l'application de test de COCRAN

Interprétation statistique :

La valeur de C calculée est inférieure à la valeur lue sur la table de COCHRAN Critique au risque de 5%. On conclue que les variances des niveaux sont homogènes dans l'intervalle des concentrations. Donc il n'existe pas d'effet des équipements. Le matériel ne est pas une source des écarts.

f. L'application d'ANOVA

Le tableau 17 suivant est utilisé pour la détermination de la somme des carrés des écarts : SCEr, la somme des carrés des écarts dus à une erreur expérimentale SCEe et la somme des carrés des écarts dus à une erreur de modèle : SCEnl

Source de variation	SCE	DDL	Variances	F_l	$F_{(5\%)}$
Expérimentale	120.43402	8	15.054252	0.115	4.07
Factorielle	5.204	3	1.735		
Totale	125.638	11			

Tableau 19 : Résultats de l'application d'ANOVA

La valeur de Fisher calculée est inférieure à la valeur tabulée, donc il n'existe pas l'effet des niveaux. On conclue que les moyennes sont homogènes.

g. Intervalle de confiance de la moyenne

Dans le tableau 18 ci-dessous on calcule l'intervalle de confiance de la moyenne.

N	R moy	ST	t (5%)	IRM	
12	101.16	3.3796	2.2281	min	Max
				98.99	103.33

Tableau 20 : Intervalle de confiance de la moyenne

La valeur de 100% appartient à l'intervalle de confiance de la moyenne, donc on confirme la justesse de la méthode. Ce qui montre qu'il n'existe pas d'effet du matériel.

9. Etude de la Fidélité

Pour évaluer la fidélité on calcule le coefficient de variation de répétabilité et de reproductibilité et on le compare à 2%.les résultats de vérification de ce critère est représentées dans le tableau 21 et 2 (voir l'annexe).

Séries	Essai	Rij%	Rmoy _i	S _i ²
1	1	100,157844	100,10	0,012661404
	2	100,151506		
	3	99,8986474		
	4	100,150054		
	5	100,139991		
2	1	99,9141021	99,93	0,023508685
	2	100,057612		
	3	99,7225727		
	4	100,101886		
	5	99,8597627		
3	1	99,7206773	99,88	0,025470981
	2	100,051477		
	3	100,051837		
	4	99,7868051		
	5	99,7857389		

Tableau 21 : Calcul des variances

a. Vérification de l'homogénéité des variances des niveaux

Dans le tableau 20 ci-dessous regroupe les résultats d'application de test de COCHRAN :

S ² _{max}	∑S _i ²	C ₀ calculé	C (5%)
45.7441354	60.217008	0.760	0.768

Tableau 22 : Résultats d'application de test de COCHRAN

Interprétation statistique :

La valeur de C calculé est inférieure à la valeur lue sur le tableau du COCHRAN Ccritique au risque de 5%. On conclue que les variances des niveaux sont homogènes.

h. Vérification de l'homogénéité des moyennes des niveaux

TEST DE GRUBBS	Test des moyennes		G1 _{calculé}	G _{table(5%)}
	MAX [R _{i moy}]	100,10	1,13	1,155
	MIN [R _{i moy}]	99,93	0,34	
	Test des valeurs suspectes Série incriminée		G2 _{calculé}	G _{table(5%)}
	MAX [R _j]	100,16	1,141	2,733
	MIN [R _j]	99,90	0,434	

Tableau 23 : Résultats d'application de test du GRUBBS

D'après les résultats d'application de test de GRUBBS, on constate qu'il n'existe pas une mesure aberrante

i. Calcul des paramètres de fidélité

Pour évaluer la fidélité on calcule le coefficient de variation de répétabilité et de reproductibilité et on le compare à 2%.les résultats de vérification de ce critère est représentées dans les tableaux 22 et 23 :

Répétabilité	Variance (S_r^2)	$t_{(95\%)}$	Seuil de répétabilité	CVr
	0,01120747	2,07387	0,31049	0,11

Tableau 24 : Calcul de coefficient de variation de répétabilité

Reproductibilité	n	S_d^2	S_L^2	S_R^2	CV _{FI}
	5	0,07	0,01	0,02	0,15
	$t_{(95\%)}$		Seuil de reproductibilité		
	2,063898547		0,44		

Tableau 25 : Calcul de coefficient de variation de reproductibilité

Le test de Fisher (tableau 24) permet de vérifier l'homogénéité des deux variances (variance de répétabilité et la variance de reproductibilité).

Test de FISHER	F calculé	1,984
	F critique	2,191

Tableau 26 : Résultats d'application du test de Fisher

Interprétation et conclusion :

D'après les valeurs du coefficient de répétabilité et de reproductibilité qui sont très inférieure de 2%, ainsi les deux variances (de répétabilité et de reproductibilité) sont homogènes. On confirme qu'il existe une cohérence significative entre deux variances, donc la méthode est fidèle. Ce qui montre l'existence d'une cohérence entre les opérateurs. Donc les opérateurs ne sont pas de source de ces écarts.

IV. Analyse en composantes principales

Dans une étude statistique, on mesure, sur chaque unité d'un échantillon, différentes variables, et on cherche s'il existe une certaine forme d'association entre elles, cette association appelé la corrélation.

Coefficient de corrélation linéaire :

Dans ce cas de variable numérique, le coefficient de corrélation r

$$r = \text{COV}(X, Y) / S_x S_y$$

Principe

Elle consiste à transformer les M variables quantitatives initiales toutes plus ou moins corrélées entre elles.

Elle donne une indication sur la corrélation entre les variables.

Le but d'application de l'ACP est de voir la fluctuation des paramètres de marche de l'acide phosphorique, ces paramètres de marche sont

- Densité.
- Taux de solide.
- Teneur en sulfates.
- Teneur en anhydre phosphorique.

Résultats et discussion

Les données sont résumées dans le tableau 3 (voir l'annexe).

- Matrice de corrélation :

Variables	Densité	% P2O5	% T.S	Sulfate(g/l)
Densité	1	0,905	0,191	0,037
% P2O5	0,905	1	-0,116	0,262
% T.S	0,191	-0,116	1	-0,892
Sulfate(g/l)	0,037	0,262	-0,892	1

Tableau 27 : Matrice de corrélation

Nous observons bien que le coefficient de corrélation entre le titre de P₂O₅ et la densité est égale à 0,90 et entre le sulfate et le taux de solide est égal à -0,89.

Conclusion : selon les résultats obtenus, on peut dire qu'il existe une corrélation positive entre la densité et le titre de P₂O₅, et une corrélation négative entre le sulfate et le taux de solide dans l'acide 54%.

- La corrélation entre les variables et les composantes principales.

	F1	F2	F3	F4
Valeur propre	2,037	1,818	0,114	0,030
Variabilité (%)	50,924	45,459	2,859	0,757
% cumulé	50,924	96,383	99,243	100,000

Tableau 28 : Corrélation des variables et les facteurs

Interprétation des résultats :

Les valeurs propres des deux premiers axes sont significatives donc les variables (densité, %P2O5, Taux de solide, et teneur en sulfates) sont expliqués par les deux premier composantes principales F1 et F2.

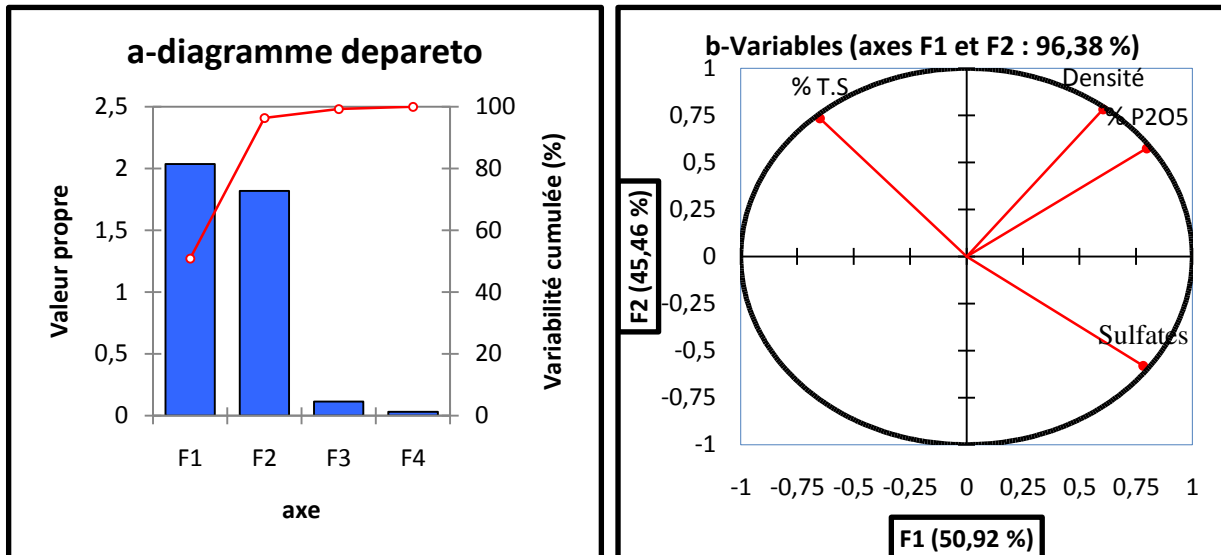


Figure 23 : Diagramme de Pareto(a) et le cercle de corrélation(b)

Interprétation

-le diagramme de Pareto(a), montre que les deux vecteurs propres F1 et F2 sont suffisant explique la variabilité totale.

- le cercle de corrélation(b), confirme les résultats des corrélations prestées dans le tableau 25

- Représentation des individus et les variables :

Afin de connaître quelles sont les variables qui ont joué un rôle prépondérant dans la constitution des composantes principales, et donc celles expliquent la représentation des individus. On reporte simultanément les individus et les variables dans un même plan (figure 24).

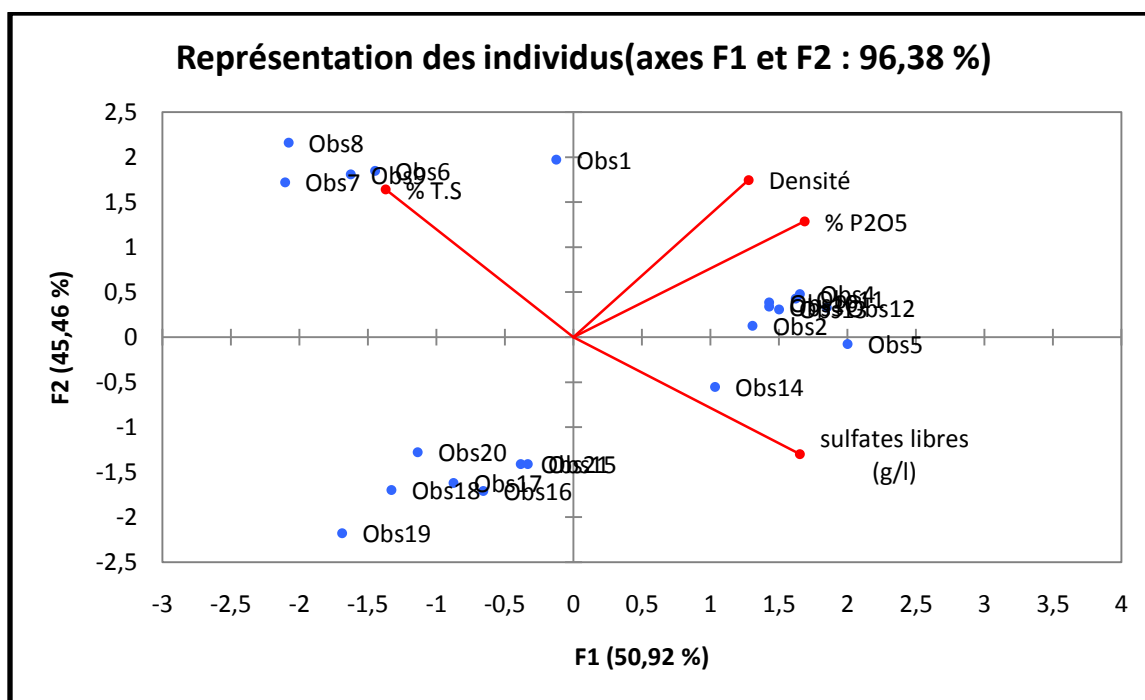


Figure 24 : Représentation des individus dans un espace des variables

Le premier composant principal explique 50% de nuages des individus ainsi le deuxième explique 45%, dont la totalité est 95%, donc les deux composantes sont suffisamment pour expliquer l'information total.

Les acides qui ont un taux de solide très élevé, ont par défaut moins de teneur en sulfates.

Les acides qui ont un titre de P_2O_5 très grand automatiquement sa densité est élevée.

La dispersion des individus selon les variables, montre que l'acide phosphorique a une variabilité lié à leurs paramètres de marches (densité, taux de solide, teneur en sulfates et teneur en P_2O_5).

V. Modélisation de la teneur du sulfate à partir du taux de solide d'un acide 54%

Objectifs

Le but de cette étude consiste à chercher une corrélation entre le taux de solides et l'analyse de sulfate afin de trouver une relation entre les deux, cela est dans le but de faciliter le travail d'un laborantin et minimiser les coups des analyses et un gain de temps.

Pour validité un modèle de régression linéaire [16], on doit avoir :

- Le coefficient de détermination $R^2 > 0,8$
- Le coefficient de détermination ajusté $R^2 \text{ ajusté} > 0,7$
- La distribution des résidus est normale
- La signification de la pente et ordonné à l'Origène

Pour faire cela, on a suivi les paramètres de marche de l'acide phosphorique 54% pendant 18 jours. (Tableau 4 voir l'annexe).

L'analyse de la variance permet de vérifier la significativité de la pente du modèle (Tableau27),

Source de variation	ddl	SCE	CM	F	Valeur de F critique
Régression	1	1294	1294	112,47	4,49
Résidus	16	183,63	11,47		
Total	17	1477,64			

Tableau 29 : Résultats d'application d'ANOVA

L'application du test de STUDENT permet de vérifier la validité du modèle (Tableau28)

	Coefficient	Erreur-type	Statistique t	Valeur de T critique
Constante	57,57	1,12	51,26	2,119
Variable (%TS)	5,12	0,48	10,62	2,119

Tableau 30 : Résultats d'application d'ANOVA

On a F calculée est supérieure à F tabulée, alors nous pouvons conclure l'existence d'effet significatif pour la droite de régression de sulfates, donc il existe une dépendance linéaire au seuil de 5%.

On a T calculée est supérieure à T critique alors les paramètres de modèle sont significatifs

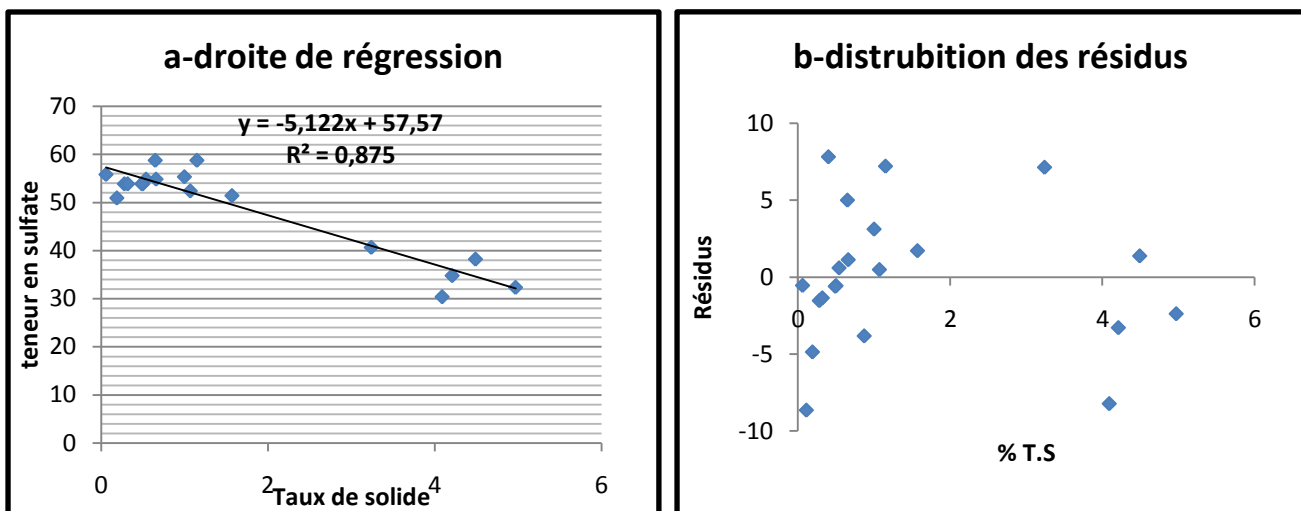


Figure 25 : Droite de régression du sulfate (a) et distribution des résidus (b)

Le coefficient de détermination multiple égal à 0.93, et le coefficient R= 0,88 tend vers 1 alors le modèle est très bon. Ainsi la distribution des résidus est normale.

Le modèle est le suivant:

$$\text{SO}_4^{2-} \text{ (g/l)} = 57,57 - 5.12 * \% \text{TS}$$

Conclusion

Les critères de validation d'un modèle de régression sont vérifiés. Le modèle d'estimation de la teneur en sulfate à partir de taux de solide d'un acide 54% est validé au seuil de risque de 5%.

Conclusion de sujet

La validation d'une méthode d'analyse de titre de P_2O_5 dans les engrais DAP, au sein du laboratoire local, nous a permis de vérifier l'absence d'effet d'opérateur et du matériel.

Nous pouvons vérifier les résultats des paramètres de marche d'un acide phosphorique par l'étude de corrélation entre les paramètres de marches d'acide phosphorique. La validation du modèle ($\text{SO}_4^{2-} \text{ (g/l)} = 57,57 - 5.12 * \% \text{TS}$) simplifié l'estimation des teneurs en sulfates à partir de taux de solide de l'acide.

Conclusion générale

- *C e stage m'a permis de bien maîtriser les taches qui m'ont été accordées et m'a incité à faire, preuve de compétence et d'efficacité, ceci pourra me servir toute la longue de ma carrière*
- *Mon expérience au sein de **groupe office chérifien des phosphates Jorf lasfar** m'a permis de tirer les conclusions suivantes :*
- *L'étude comparative des titres en anhydride phosphorique et en azote, dans les engrais DAP, entre les deux laboratoires local et central, nous a permet de déclarer que ceux de l'anhydride phosphorique ne sont pas équivalents.*
- *La validation de la méthode spectrophotométrique du dosage d'anhydride phosphorique, dans les engrais DAP, au sein du laboratoire local, de la nouvelle ligne de production des engrais permet de conclure que cette méthode est applicable pour l'analyse en routine, cela permet d'avoir le raccordement des résultats du laboratoire local avec le laboratoire central (laboratoire accrédité).*
- *L'étude de corrélation des paramètres de marche d'acide phosphorique par analyse en composante principale nous permet de mettre en évidence l'influence de la matière première.*

Liste des références

- [1] : www.ocp-groupe.ma/fr/group-overview/ocp-profile
- [2] : engrais chimique, engrais organique (CF forest 1946).
- [3] : tpe-engrais1.e-monsite.com.
- [4] : Manuel de JACOBS ENGINEERING.INC LAKLAND.FLORIDA USA Projet NO :28-BD31-00
- [5] : Documentation du groupe OCP Méthode d'analyse des engrais(NPK), code MA-03-ADA version 02 du 13/10/2010 laboratoire central
- [6] : Méthode de kjeldahl, documentation de l'OCP code NF.EN15475 version 02 du 13/10/2010 laboratoire central
- [7] : Documentation du groupe OCP Méthode d'analyse des engrais(NPK), code MA-18.P.Tr.G.engrais, version 02 du 13/10/2010 laboratoire central
- [8] : Documentation du groupe OCP Méthode d'analyse des engrais(NPK), code MA-12-ATs.G, version 02 du 13/10/2010 laboratoire central
- [9] : Norme EUROPEENNE EN 12049 (ISO 8189 :1992 modifiée)
- [10] : Aide-Mémoire statistique et probabilités 2 Édition Renée-Veysseyre Dunod Paris 2001,2006 ISBN 2100499947
- [11] : STATISTICA BERNARD CLEMENT .PHD Géni-stat conseils inc. 2005
- [12] : International Conference on Harmonization (ICH) of Technical Requirements for registration of Pharmaceuticals for Human Use, Topic Q2 (R1) : Validation of Analytical Procedures : Text and Methodology, 2005.
- [13] : ICH harmonised tripartite guideline. Validation of analytical procedures: methodology Q2B. International conference on harmonisation of technical requirements for registration of pharmaceutical for human use ; 6 novembre 1996.
- [14] : ISO 17025, 2000, General requirements for the competence of testing and calibration laboratories. ISO, Geneva, Switzerland.
- [15] : Validation des méthodes analytiques.Cadre réglementaire Normes et recommandations, Ph. Hubert, P. Chiap, J. Crommen Laboratoire d 'Analyse des Médicaments, Université de Liège, Belgique.
- [16] : Aide-Mémoire statistique et probabilités 2 Édition Renée-Veysseyre Dunod Paris 2001,2006 ISBN 2100499947

Annexe

séries	essai	qté introd.	absorbance	qté retrouv.	Rij%
1	1/1	15,28	0,30052	15,29911	100,15784
	2/1	15,19	0,29893	15,21301	100,15151
	3/1	14,87	0,29234	14,85493	99,89865
	4/1	15,31	0,30114	15,33297	100,15005
	5/1	15,24	0,29982	15,26133	100,13999
2	1/2	15,66	0,31521	15,64655	99,91410
	2/2	15,42	0,31109	15,42888	100,05761
	3/2	15,26	0,30709	15,21766	99,72257
	4/2	15,31	0,30913	15,32560	100,10189
	5/2	15,10	0,30446	15,07882	99,85976
3	1/3	15,09	0,30495	15,04785	99,72068
	2/3	15,00	0,30418	15,00772	100,05148
	3/3	15,02	0,30457	15,02779	100,05184
	4/3	15,08	0,30495	15,04785	99,78681
	5/3	15,05	0,30438	15,01775	99,78574

	jour1	jour2	jour3
a1	50,8293	50,2242	51,7397
a0	-1,3542E-08	-1,5228E-08	-1,1726E-08

Tableau1 : Résultats expérimentales

Séries	n_i	n_i^2	Rij%	R_{moy_i}	$n_i(R_{moy_i} - R_{moyG})^2$	S_i^2	$(n_i-1).S_i^2$
1	5	25	100,157844	100,0996085	0,083947504	0,0126614	0,050645616
			100,151506				
			99,8986474				
			100,150054				
			100,139991				
99,9141021							
2	5	25	100,057612	99,93118715	0,007545474	0,02350868	0,094034739
			99,7225727				
			100,101886				
			99,8597627				
3	5	25	99,7206773	99,87930698	0,041157156	0,02547098	0,101883924
			100,051477				
			100,051837				
			99,7868051				
99,7857389							
3	25	75	99,97		0,132650135		0,246564279
P	N	Σn_i^2	RmoyG		SCE _d		SCE _r

Tableau2 : Calcul de la fidélité

Densité	% P2O5	% T.S	Sulfate(g/l)
1660	53,2	3,24	40,67
1653	52,67	0,54	54,88
1659	52,97	0,66	54,88
1666	53,04	1,15	58,8
1663	52,74	0,4	62,72
1655	49,56	4,49	38,22
1639	49,38	4,09	30,38
1651	49,22	4,97	32,34
1647	49,95	4,21	34,79
1663	52,74	0,5	53,9
1665	53,23	0,28	53,9
1664	53,45	0,65	58,8
1660	53,07	0,32	53,9
1642	51,19	0,06	55,86
1616	47,66	0,49	53,9
1599	47,84	0,19	50,96
1596	47,94	0,11	47,53
1594	46,48	0,87	49
1595	43,86	1,07	52,43
1606	46,74	1,57	51,45
1605	48,53	1	55,37

Tableau3 : Résultats expérimentales

Analyses	% T.S	SO ₄ ²⁻ (g/l)
1	3,24	40,67
2	0,54	54,88
3	0,66	54,88
4	1,15	58,8
5	4,49	38,22
6	4,09	30,38
7	4,97	32,34
8	4,21	34,79
9	0,5	53,9
10	0,28	53,9
11	0,65	58,8
12	0,32	53,9
13	0,06	55,86
14	0,49	53,9
15	0,19	50,96
16	1,07	52,43
17	1,57	51,45
18	1	55,37

Tableau4 : Résultats expérimentales