



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

# TACCQ

Rapport de Stage de fin d'étude

## La Validation de la Méthode d'Analyse de la Chaux dans le Phosphate par Manganimétrie

Effectué à :

OCP de SAFI

Présenté par :

◆ MOUNCET Laila

Encadré par :

- ◆ Mr. EL MOUNE Al ayachi
- ◆ Pr . OUZZANI CHAHDI Fouad

**Soutenu Le 16 Juin 2011 devant le jury composé de:**

- Pr. OUZZANI CHAHDI Fouad
- Pr. BOUAYAD Abdelwahed
- Pr. CHAKROUNE Said

**Année Universitaire 2010 / 2011**

# Introduction

Etant accrédité ISO/CEI 17025, le laboratoire central(CIS/CP/L) est demandé de valider la totalité de ses méthodes d'analyses, 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.

Concernant mon sujet, il traitera la validation de la méthode d'analyse de la chaux par manganimétrie. C'est pour cela qu'on va effectuer les analyses nécessaires pour tester certains critères de validation : fidélité (répétabilité & reproductibilité), justesse & robustesse qui est basée sur l'interprétation de la carte de contrôle pour pouvoir juger enfin si la méthode est validée ou non.

Dans ce cadre, mon rapport sera divisé en deux parties:

- La première partie concernant la présentation du groupe O.C.P.
- La deuxième partie est consacrée à la validation de la méthode d'analyse de la chaux dans le phosphate par manganimétrie.

# PARTIE 1:

## Presentation du Groupe OCP

# **I- Présentation du groupe OCP:**

## **I-1- Aperçu général sur le groupe OCP :**

### **I-1-1- Origines du phosphate :**

Les premières traces de phosphate ont été découvertes au Maroc en **1912** dans la région **D'OULED ABDOUNE** Zone de **KHOURIBGA**. Le phosphate se présente sous la forme d'une poudre blanchâtre, c'est le produit de la décomposition d'ossements de poissons et autres qui se déposent au fond des mers. Cette décomposition, s'est suivie pendant des millions d'années, bien avant que l'homme existe, certains continents actuels étaient recouverts par les mers en partie ou totalement. La mer en se retirant a laissé d'immenses cimetières de poissons dont les ossements, en se décomposant au cours des siècles ont formé le phosphate. Son gisement était en 4 couches superposées de richesses différentes à une profondeur de 6 à 12 mètres dont la plus importante varie de 2 à 6 mètres d'épaisseur.

Le phosphate est constitué par plusieurs éléments dont le Calcium, le Fluor, l'Uranium et le Phosphore, ils sont considérés comme les éléments les plus importants. Parmi les nombreuses ressources minières du sous-sol Marocain la 1<sup>ère</sup> place revient au phosphate tant par l'étendue des gisements que par l'importance des tonnages extraits.

### **I-1-2- Implantation :**

La plus grande partie des réserves de phosphate se trouve dans la zone centrale du pays autour de Khouribga (plateau de OULED ABDOUN). C'est la principale zone d'exploitation. D'autres centres de production sont répartis dans le reste du pays à savoir (PHOS-BOUCRAA, YOUSOUFIA, et BENGURIR). Le phosphate extrait est traité sur place puis acheminé par voies ferroviaires jusqu'au port de Casablanca, El Jadida (Jorf lasfar) et Laâyoun- plage.

Depuis le début des années 70, l'OCP se charge de la valorisation du phosphate pour satisfaire au mieux la demande Mondiale. Pour cela des complexes de valorisation chimique ont été mise en place notamment à EL JADIDA & SAFI. Ces complexes reçoivent le minerai brut en provenance des centres de l'exploitation, puis le transforme en acide phosphorique et engrais. Les mines et les usines du traitement du phosphate sont situées dans 3 zones géographique:

- Zone d'Ouled abdoun située à Khouribga, son phosphate est exporté par les ports de Casablanca et Jorf Lasfar ;
- Zone de Gantour ayant comme centres miniers Youssoufia, et Ben-Guerir les

phosphates de cette zone débouchent à Safi ;

- Zone de phosphate de Boucrâa comprend le centre minier et ses mines, le phosphate est exporté par le port de laâyoune.

### **I-1-3- Historique de l'OCP :**

L'office chérifien des phosphates est une entreprise nationale en charge de toute la filière phosphates/engrais. Elle est la deuxième entreprise productrice de phosphates du Monde, très peu après l'américain IMC Agrico Co (groupe Freeport MC Moran).

L'exploitation minière est réalisée sur trois grands sites : Khouribga, Gantour et Boucrâa qui ont livré en 2000 respectivement 14,1 Mt, 5,2 Mt et 2,2 Mt de minerai de phosphate marchand.

Voici les principales dates qui ont marqué l'histoire du Groupe OCP :

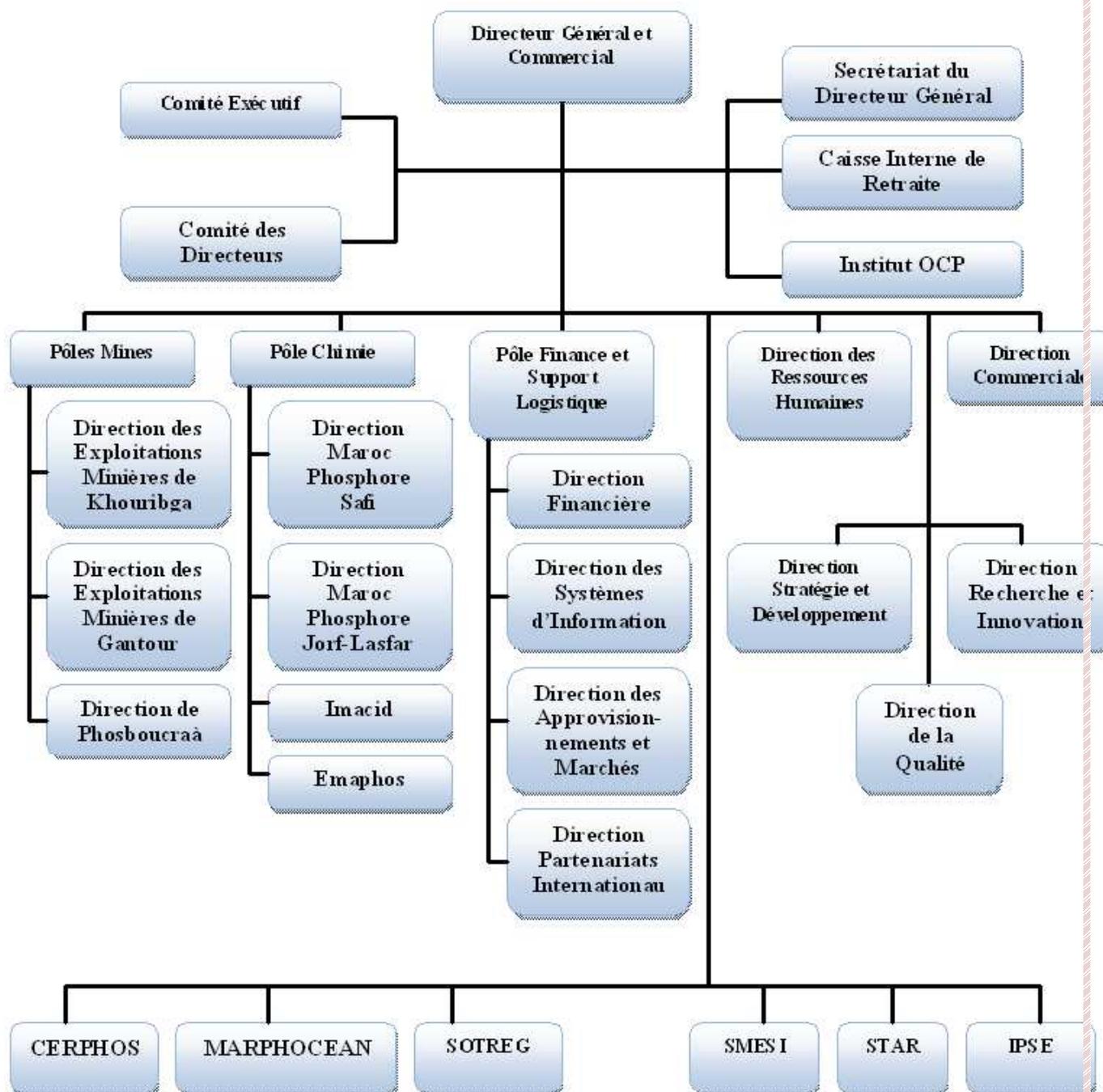
- ☞ **1931** : Début d'exploitation du gisement des Gantour à Youssoufia.
- ☞ **1965** : Démarrage de la valorisation des phosphates à Safi par la mise en service de Maroc Chimie.
- ☞ **1975** : Prise en charge des exploitations des phosphates à Boucrâa .
- ☞ **1976** : Augmentation des capacités de valorisation à Safi par  
La mise en service de Maroc Phosphore I .
- ☞ **1979** : Début d'exploitation de la zone minière de Ben guérir.
- ☞ **1980** : Mise en service de Maroc Phosphore II à Safi.
- ☞ **1986** : Mise en service de Maroc Phosphore III – IV.

### **I-1-4- Position dans le marché :**

- 🌐 1er exportateur mondial de phosphate .
- 🌐 1er exportateur mondial d'acide phosphorique.
- 🌐 1er exportateur mondial du  $P_2O_5$  .

D'où, Les chiffre d'affaire à l'export est de 1.5 milliards de dollars et le potentiel de production du groupe est de plus de 23 millions de tonnes par an.

### I-1-5- Organigramme du groupe OCP :



## II- Présentation du Complexe Industriel de SAFI (CIS):

Depuis plus de trois décennies, la part des produits dérivés dans le commerce international des phosphates se développe d'une manière continue au détriment de celle du minerai brut. Cette évolution structurelle associée à la volonté d'une valorisation locale, plus importante et

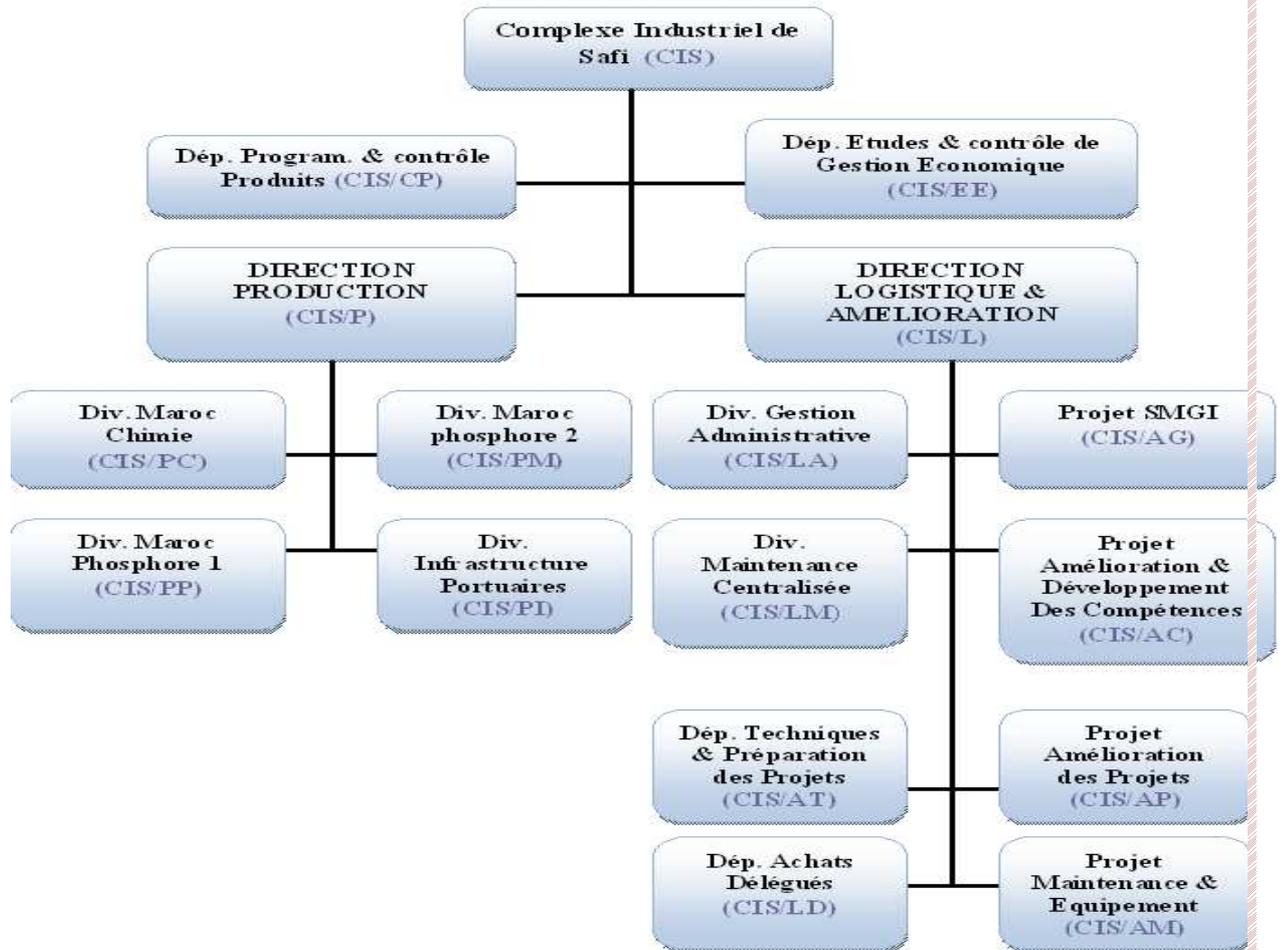
plus diversifiée, a conduit à la mise en place d'une industrie de transformation chimique de grande envergure.

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 et II 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.

### **Organigramme du Complexe Industriel de Safi**



## **II-1- Divisions 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

## **III- Activités du Complexe Industriel se Safi CIS) :**

### **III-1- Production d'acide sulfurique H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>:**

L'acide sulfurique est produit localement, c'est un mélange de trioxyde de soufre et de l'eau. Il est utilisé par les industries chimiques comme agent d'attaque des phosphates

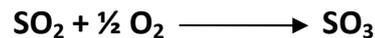
minéraux au cours de la fabrication d'acide phosphorique. Le reste, en moindre quantité, sert à la fabrication des engrais azotés.

La fabrication de l'acide sulfurique comporte les principales étapes suivantes :

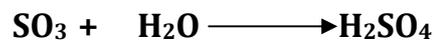
- Combustion du soufre et obtention de  $\text{SO}_2$



- Transformation de l'anhydride sulfureux ( $\text{SO}_2$ ) en anhydride sulfurique ( $\text{SO}_3$ ).



- Absorption de  $\text{SO}_3$  par l'eau former l'acide sulfurique.



### **III-2- Production d'acide phosphorique (ACP) :**

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 étapes suivantes :

- Broyage du phosphate ;
- Attaque du phosphate broyé par l'acide sulfurique ;
- Filtration de la bouillie phosphorique ;
- Concentration de l'ACP dilué ;
- Clarification de l'ACP concentré .

### **III-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.

### **III-4- Production d'électricité:**

Au cours de la fabrication d'acide sulfurique, la réaction exothermique de combustion de soufre, libère une grande quantité d'énergie : 9253 Kj/Kg cette énergie est utilisée pour produire de la vapeur d'eau qui sert à actionner les turbosoufflantes des ateliers sulfurique et les alternateurs de la centrale thermique.

## **IV - Présentation de MPII :**

Sur une surface de 76 hectares, le complexe Maroc Phosphore II a été mis en service en 1981. Cette unité est articulée en 4 ateliers :

#### **IV -1- Atelier laverie:**

Cette unité s'occupe de lavage du phosphate provenant des gisements de Benguéir 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.

- La laverie a une capacité de 90T/h/ligne .
- Le lavage du phosphate se fait en deux étapes :
  - Lavage à l'eau de mer.
  - Rinçage à l'eau douce.

#### **IV -2- Atelier phosphorique:**

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. Quatre étapes principales sont franchies par  $H_3PO_4$  :

- Le broyage ;
- La réaction – filtration – désulfatation ;
- La concentration ;
- La clarification et stockage.

Le broyage du phosphate lavé dans 3 lignes en parallèle d'une capacité de 240 tonnes par jour chacune.

-L'atelier réaction désulfatation, filtrage et stockage constitué de trois lignes en parallèle qui ont une capacité totale de 1500 tonnes par jour d'acide phosphorique ( $P_2O_5$ ) à 30%.

-Quatre lignes de concentration de l'acide phosphorique à 54%.

-Clarification.

#### **IV -3- Atelier énergie et fluides :**

Constitué d'une centrale thermoélectrique, d'une unité de traitement d'eau douce et d'une station de pompage d'eau de mer. Cet atelier permet d'alimenter le complexe de toutes les unités dont elles à besoin, à savoir :

- **Les différentes qualités d'eau :**
  - Eau filtrée.

- Eau déminéralisée.
- Eau désilicée et eau d'alimentation.

➤ **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.

#### **IV -4- Atelier sulfurique :**

Il assure la production de la vapeur haute pression à partir de ses chaudières de récupération et la production de l'acide sulfurique nécessaire pour la fabrication d'acide phosphorique.

Maroc phosphore II se compose en plus de trois services principaux de la division :

- ✓ Le service production assure la réalisation des objectifs de production et comprend cinq services.
- ✓ Le service matériel dont la tâche essentielle est la maintenance des différentes installations de l'usine. Il comprend huit services. En outre, il dispose de magasins de stockage, de laboratoire, d'un service de sécurité, d'une infirmerie et des bureaux administratifs et sociaux.
- ✓ Le service Amélioration Technique.

#### **V- Aperçu général sur le service laboratoire :**

##### **V-1- Le rôle du laboratoire :**

Effectivement le laboratoire joue un rôle fondamental dans la production de l'usine ; il exerce des contrôles quotidiens en effectuant des analyses de toutes les installations pour assurer leurs marches dans les bonnes conditions.

Parmi ces analyses on distingue :

- Contrôle des matières premières (phosphate, ammoniacque, soufre, eau...) ;
- Contrôle des eaux de la T.E.D aussi celle des chaudières (Traitement des eaux douces) ;

- Analyses des produits finis : NPK, TSP, MAP, ASP (Voir annexe);
- Analyses des produits intermédiaires : acide sulfurique, acide phosphorique ;
- Evaluer les rejets solides, liquides et gazeux .

## **V-2- Le service laboratoire central :**

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

Il comprend :

### **V-2-1- Les laboratoires PC, PM :**

Chacun de ces laboratoires dispose de 4 équipes travaillant à tour de rôle suivant un horaire continue (sans arrêt jour et nuit), ils ont pour mission d'effectuer les analyses nécessaires : chimiques, physique et granulométriques afin de juger la qualité de la production.

### **V -2-2- Cellule qualité et métrologie :**

Elle est composée du responsable qualité, du responsable technique, et des équipes qui travaillent en collaboration avec ces responsables.

### **V-2-3- 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.

### **V-2-4- Cellule de gestion du personnel :**

Elle assure la gestion du personnel par :

- ❁ Le suivi des mouvements du personnel (planning des congés, pointage, absences...).
- ❁ 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 besoins en personnel en coordination avec le service gestion du personnel .

## **VI- Les analyses effectuées au laboratoire:**

Parmi les analyses on peut distinguer :

### **VI-1- Analyse systématique :**

Elle permet un contrôle régulier de la production. Les échantillons viennent des endroits précis et suivant des cadences déterminées, alors on trouve :

- Analyses journalières :  $P_2O_5$ ,  $H_2SO_4$ , T.S., Densité.
- Analyses de la semaine :  $P_2O_5$ ,  $H_2SO_4$ , T.S., Densité,  $SO_3$ , CaO,  $Fe_2O_3$ ,  $Al_2O_3$ , MgO,  $Cl^-$ ,  $F^-$ , C.Org,  $SiO_2$ , Cd, As.
- Analyses trimestrielle : Concerne l'analyse complète et à l'état majeurs et à l'état de traces : Cu, Zn, Pb, Cr.

### **VI-2- Analyses sur demande :**

Comme son nom l'indique, on fait cette analyse lorsqu'elle est demandée par autres services de production. Les échantillons sont collectés par les services indiqués, puis envoyés au laboratoire pour analyse.

### **VI-3- Les méthodes d'analyses utilisées :**

Parmi les méthodes d'analyses quantitatives utilisées dans le laboratoire on peut citer :

- Gravimétrie,
- La volumétrie,
- la spectrophotométrie,
- Potentiomètre,
- absorption atomique,

#### **VI-3-1- Gravimétrie :**

Ce type d'analyse consiste à isoler le corps à doser soit à l'état pur, soit sous forme d'une composition bien connue, difficilement soluble, en faisant passer en solution un agent précipitant spécifique. Après séparation par filtration, le précipité est lavé puis calciné.

L'analyse gravimétrique est bien connue pour sa précision des méthodes d'analyses chimiques, toutefois, elle a un défaut majeur du fait que le dosage exige beaucoup de temps ce qui est un grand problème pour la pratique industrielle.

### **VI-3-2- Volumétrie :**

Contrairement à la gravimétrie, la volumétrie est plus rapide ; c'est une méthode basée sur des réactions instantanées. Ces réactions mettent en jeu un mélange d'ion H<sup>+</sup> ou OH<sup>-</sup> (cas des dosages acido-bases), ou bien un échange d'électrons: (cas des dosages Oxydoréductions).

### **VI-3-3- Potentiomètre :**

Cette méthode est basée sur les mesures de potentiels électrochimiques qu'on peut les exprimer par la loi de NERNST :

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \log \frac{[OX]}{[Red]}$$

**E<sub>0</sub>** : Potentiel standard du couple oxydo-réducteur

**R** : Constante des gaz parfaits (R = 8.314 J.K<sup>-1</sup>.mol<sup>-1</sup>)

**T** : Température absolue en degré kelvin

**n** : nombre d'électrons échangés au cours de la réaction d'oxydo-réduction

**F** : La constante de Faraday (F = 96500 C)

**[OX] & [Red]** : Les concentrations en mol/l de l'oxydant et du réducteur et on peut les confondre aux activités pour les solutions très diluées.

Donc à l'aide de cette méthode on peut déterminer la concentration d'une espèce chimique ou suivre la variation de cette concentration.

## PARTIE II:

# La Validation de la Méthode d'Analyse de la Chaux par Manganimétrie

## **I- La validation d'une méthode d'analyse :**

C'est une étape de suivi d'un ensemble d'opérations et processus afin de répondre à des critères dont l'objectif est de déterminer et d'évaluer la fiabilité et l'efficacité de la méthode proposée. Le laboratoire devra soumettre alors la méthode usuelle considérée à plusieurs évaluations.

La validation alors étudie et caractérise les paramètres des performances globales et les limites des méthodes d'essai, de plus elle atteste qu'une méthode convient à l'exécution d'une certaine tâche dès lors que l'on tient compte des incertitudes. Ses critères sont :

- Linéarité
- Sensibilité
- Limite de détection
- Limite de quantification
- Fidélité:
  - ◆ Répétabilité
  - ◆ Limite de Répétabilité" r"
  - ◆ Reproductibilité
  - ◆ Limite de reproductibilité" R"
- Robustesse
- Justesse

### **I-1- Linéarité:**

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

- ◆ Courbe de réponse
- ◆ Vérification du modèle de régression. Le modèle doit bien expliquer les variations des réponses
- ◆ Vérification du domaine de linéarité (absence de courbure)

### **I-2- Sensibilité :**

Rapport de la variation de la grandeur mesurée ( $\Delta x$ ) à la variation correspondante de la concentration en l'élément à doser ( $\Delta c$ ). Elle est représentée par la pente:

$$S = \frac{\Delta X}{\Delta C}$$

La méthode est d'autant plus sensible que S est grande.

### **I-3- Limite de détection :**

La limite de détection est la plus petite quantité du composé à doser pouvant être détectée mais non nécessairement quantifiée comme exacte. La limite de détection est un paramètre des essais limites. On peut déterminer la limite de détection comme suit :

- ◆ **On analyse 6 à 20 échantillons blancs par matrice et on calcule la valeur moyenne et l'écart-type des résultats.**
- ◆ **La limite de détection est égale à la valeur moyenne plus 1,64 fois l'écart-type correspondant ( $\alpha = 5 \%$ ) ou elle est égale 3 fois l'écart-type correspondant.**

### **I-4- Limite de quantification :**

La limite de quantification est la plus petite quantité du composé pouvant être dosé par la méthode.

$$LQ = 5 \times LD$$

### **I-5- Spécificité :**

Une méthode est dite spécifique lorsqu'elle permet de mesurer l'analyte avec la garantie que le résultat ne provient que de l'analyte.

### **I-6- fidélité :**

La fidélité correspond à l'étroitesse de l'accord 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 pour une méthode.

### **I-7- Robustesse:**

La robustesse est la capacité, pour une méthode, de donner des résultats proches en présence de faibles changements de conditions expérimentales susceptibles de se produire dans l'utilisation de la procédure.

Les cartes de contrôle permettent de suivre la stabilité de la méthode au cours du temps.

## **I-8- 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.

## **II- Quelques notions statistiques :**

### **II-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 :

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

### **II-2- L'étendue :**

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

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

### **II-3- La variance:**

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

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

### **II-4- L'écart type:**

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

### **II-5- Le coefficient de variation :**

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

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

### **II-6- Répétabilité :**

Conditions où les résultats d'essai indépendants 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.

### **II-6-1- Limite de répétabilité ' r' :**

C'est la valeur en dessous de laquelle on peut estimer que se situe la différence absolue entre deux résultats d'analyse unique, obtenus dans les conditions de répétabilité et ce, avec une probabilité de 95 %. L'écart type de répétabilité " Sr " est l'écart type des résultats obtenus dans les conditions de la répétabilité. C'est un paramètre de la dispersion des résultats, obtenu dans les conditions de la répétabilité. Elle se calcule comme suit :

$$r = S_r \times 2 \times \sqrt{2}$$

✿ Si le CV est inférieur à 10%, la méthode est répétable.

### **II-7- Reproductibilité :**

Conditions où les résultats d'essai sont obtenus par la même méthode sur des individus d'essais identiques dans différents laboratoires, avec différents opérateurs, utilisant des équipements différents.

#### **II-7-1- Limite de reproductibilité 'R':**

Valeur en dessous de laquelle on peut espérer que la différence absolue entre deux résultats d'essai unique, obtenus dans des conditions de reproductibilité, se situe avec une probabilité de 95%.

Elle se calcule comme suit :

$$R = S_R \times 2 \times \sqrt{2}$$

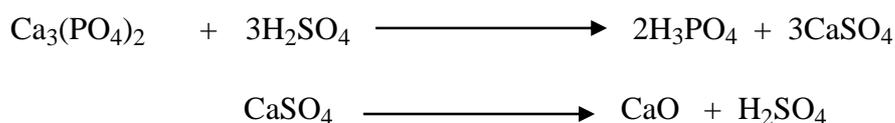
✿ Si le CV est inférieur à 10%, la méthode est reproductible.

✿ Comparaison des variances de deux séries effectuées dans des conditions de reproductibilité par le test de Fisher.

### **III- La chaux:**

#### **III-1- L'origine de la chaux :**

On assimile le phosphate à  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  en partie majeur. Lors de l'attaque du phosphate par l'acide sulfurique, on aura la formation du sulfate de calcium. Ce dernier réagi avec l'eau et donne l'oxyde de calcium (CaO). Voici les réactions :



#### **III-2- Le but de l'analyse de la chaux :**

La teneur en oxyde de calcium intervient dans le calcul du rendement chimique. La décomposition des composés du calcium entraîne l'entartrage des installations de stockage et des conduites de l'acide phosphorique.

### **IV- Notions sur la chaux :**

#### **IV-1- Le calcium**

C'est un métal léger, il appartient à la série des métaux alcalino-terreux tels que le béryllium, le magnésium et le baryum.

#### **IV-2- Propriétés physico-chimiques :**

Numéro atomique	20
Masse molaire	40.08
Structure électronique	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2$
Température de fusion	845°C
Température d'ébullition	1485°C
Densité à 20°C	1.55
Isotopes stables	40-42-43-44-46-48

Les composés de calcium les plus importants sont : le carbonate de calcium (  $\text{CaCO}_3$  : principal constituant du calcaire, de la craie et du marbre ), le sulfate de calcium (  $\text{CaSO}_4$  ),

le phosphate de calcium (  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  : constituant essentiel des phosphorites et apatites ) et chlorure de calcium (  $\text{CaCl}_2$  : utiliser pour déshydrater liquides et gaz ).

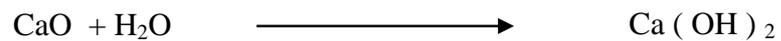
### **IV-3- Stabilité du calcium :**

Il présente une tension de dissolution extrêmement faible, son domaine de stabilité étant entièrement situé fort au dessous de l'intervalle de stabilité de l'eau .

Le métal est très instable en présence de solutions aqueuses de tout pH. Il est fortement réducteur et possède une affinité de réaction avec l'eau qu'il décompose par dégagement d'hydrogène.

En ce qui concerne l'oxyde de calcium, il est fortement instable par rapport à l'hydroxyde correspondant  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ .

Il tend donc à s'hydrater selon la réaction :



Cette réaction se produit rapidement.

Par oxydation il peut être transformé en peroxyde  $\text{CaO}_2$  par action d'eau oxygénée ou de  $\text{Na}_2\text{O}_2$  sur un lait d'hydroxyde de calcium.

## **V- Présentation de la validation de CaO par manganimétrie:**

### **V-1- Principe de l'analyse :**

Précipitation du calcium sous forme d'oxalate, solubilisation et dosage par manganimétrie.

### **V-2- Domaine d'application :**

Phosphate minéraux, acide phosphorique à usage industriel, engrais et le gypse.

### V-3- Réactifs:

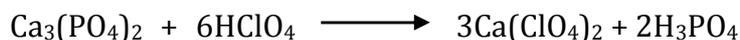
<i>réactif</i>	<i>rôle</i>
<i>Acide perchlorique <math>HClO_4</math></i>	<i>Mise en solution, ionisation des ions insoluble dans l'eau.</i>
<i>Rouge de méthyle</i>	<i>Indicateur colore</i>
<i>Chlorure d'ammonium (<math>NH_4Cl</math>)</i>	<i>Rendre le milieu tampon, et recule l'ionisation d'ammoniac.</i>
<i>Ammoniaque (<math>NH_4OH</math>)</i>	<i>Neutraliser et complexer les cations : <math>Ca^{2+}</math>, <math>Fe^{2+}</math> ... sous forme de <math>Ca(OH)_2</math>, <math>Fe(OH)_2</math>...</i>
<i>Acide acétique 30% (<math>CH_3COOH</math>)</i>	<i>Acidifier le milieu et libérer les ions <math>Ca^{2+}</math></i>
<i>Oxalate d'ammonium</i>	<i>Précipitation des ions <math>Ca^{2+}</math> sous forme de <math>CaC_2O_4</math>.</i>
<i>Acide sulfurique (<math>H_2SO_4</math>)</i>	<i>Attaque à froid de <math>CaC_2O_4</math> en fin d'obtenir <math>H_2C_2O_4</math>.</i>
<i><math>KMnO_4^{2-}</math></i>	<i>Titration de l'acide oxalique</i>

### V-4- Mode opératoire:

- ✓ Peser 1g de phosphate bien homogénéisée et finement broyé, l'attaquer à chaud avec 15ml d'acide perchlorique. Enfioler dans un volume de 500ml.
- ✓ Filtrer par un papier filtre.
- ✓ Du filtrat prélever 50 ml, le mettre dans un bécher + environ de 200 ml de  $H_2O$ .
- ✓ Ajouter quelque goutte du rouge de méthyle.
- ✓ Ajouter 1g de chlorure d'ammonium
- ✓ Neutraliser la solution par l'ammoniac (jusqu'au virage jaune).
- ✓ Acidifier le milieu par de l'acide acétique jusqu'à coloration rouge.
- ✓ Ajouter 10 ml en excès.
- ✓ Porter à ébullition.
- ✓ Ajouter 25 ml d'oxalate d'ammonium (40g/l) chaud en agitant.
- ✓ Maintenir l'ébullition pendant 2 à 3 mn.
- ✓ Laisser reposer dans un bain marie ( $60^\circ C$ ) pendant au moins deux heures.
- ✓ Filtrer le précipité dans un verre fritté, laver deux fois le verre fritté avec environ 50 ml de la solution d'oxalate d'ammonium.
- ✓ Terminer par deux lavages à l'eau chaude.
- ✓ Remettre le creuset dans le bécher, ajouter environ 200 ml d'eau distillée et 25 ml d'acide sulfurique.
- ✓ Porter à ébullition jusqu'à dissolution complète du précipité.
- ✓ Titrer par la solution  $KMnO_4$  (0,1N) jusqu'à une faible coloration rose persistante (30s).

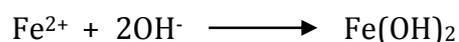
## **V-5- Réactions :**

-Attaque : on assimile le phosphate à  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  en partie majeure.

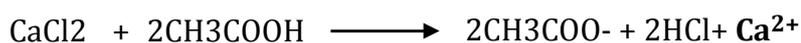


- Complexer tout les cations par  $\text{NH}_4\text{Cl}$  et  $\text{NH}_4(\text{OH})_2$

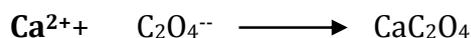
Par exemple ( $\text{Fe}^{2+}$ ;  $\text{Cu}^{2+}$ ;  $\text{Pb}^{2+}$ ;  $\text{Ca}^{2+}$ .....)



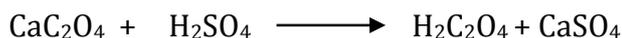
-Libération des ions  $\text{Ca}^{2+}$  par l'acide acétique  $\text{CH}_3\text{COOH}$



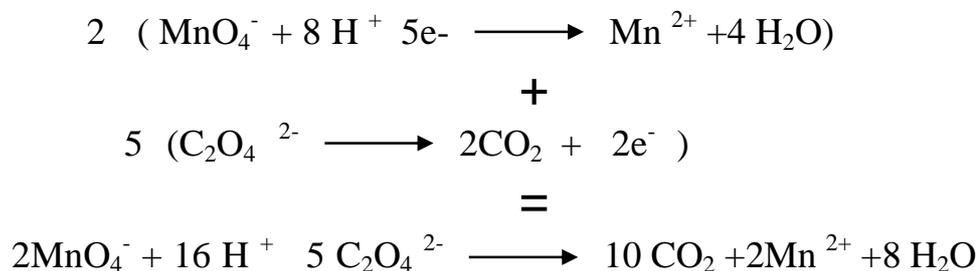
-Précipitation:



-Dissolution de précipité :



-Dosage:



## **V-6- Expression des résultats:**

✓ On a: le pourcentage de CaO est :  $\% \text{CaO} = m(\text{CaO}) * 100 / \text{PE}$

donc on va déduire la masse de CaO à partir des réactions suivante :

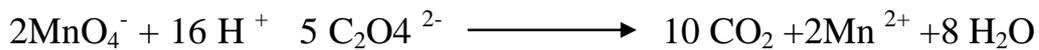


De cette réaction on peut déduire que  $n(\text{CaO})=n(\text{CaC}_2\text{O}_4)$



De ces deux réactions on peut déduire que  $n(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)=n(\text{CaC}_2\text{O}_4)=n(\text{C}_2\text{O}_4^{2-})$

Et a partir de la reaction du dosage:



On a :  $n_{\text{eqv}}(\text{MnO}_4^-) = n_{\text{eqv}}(\text{C}_2\text{O}_4^{2-})$

$$N \cdot \text{Tb} = n(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) \cdot 2$$

**de 1 et 2 on trouve que  $n(\text{CaC}_2\text{O}_4)=n(\text{C}_2\text{O}_4^{2-})=n(\text{CaO})$**

**DONC :**

$$N \cdot \text{Tb} = n(\text{CaC}_2\text{O}_4) \cdot 2$$

$$N \cdot \text{Tb} = n(\text{CaO}) \cdot 2$$

$$m(\text{CaO}) = N \cdot \text{Tb} \cdot M(\text{CaO}) / 2$$

Tb=tombé du burette

N=Normalité de  $\text{KMnO}_4$  (0,1N)

donc :

$$\% \text{CaO} = (N \cdot \text{Tb} \cdot M(\text{CaO}) \cdot 100 \cdot 0.001) / (2 \cdot \text{PE})$$

$$M(\text{CaO}) = 56.08 \text{g/mole} \quad N = 0,1 \quad \text{Tb en ml} \quad \text{PE en g}$$

$$\% \text{CaO} = (N \cdot \text{Tb} \cdot M(\text{CaO}) \cdot 100 \cdot 0.001) / (2 \cdot \text{PE}) \longrightarrow 50$$

$$\% \text{CaO} \longrightarrow 500$$

**Donc :**

$$\% \text{CaO} = \frac{0,1 \times \text{Tb} \times 56,08}{2 \times 1000 \times \text{PE}} \times 10 \times 100$$

$$\% \text{CaO} = 2,804 \times \frac{\text{Tb}}{\text{PE}}$$

## **V-7- Les résultats d'analyses :**

### **V-7-1- Test de fidélité :**

#### **V-7-1-1- La répétabilité :**

Pour déterminer la répétabilité, il faut déterminer 10 fois les teneurs de CaO dans la matrice du phosphate 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 :

<b>Essais</b>	<b>La prise d'essai en g</b>	<b>Tb</b>	<b>% CaO</b>
1	1.00328	17.6	49.21
2	1.01528	18.6	50.44
3	1.00721	17.9	49.85
4	1.00169	17.6	49.28
5	1.01006	17.6	49.41
6	1.00701	17.9	50.27
7	1.06296	18.8	49.59
8	1.00037	17.6	49.32
9	1.00396	17.9	49.99
10	1.00301	17.6	49.20
<b>La moyenne</b>	.....	.....	<b>49.66</b>
<b>Valeur maximale</b>	.....	.....	<b>50.44</b>
<b>Valeur minimale</b>	.....	.....	<b>49.20</b>
<b>Ecart-type Sr</b>	.....	.....	<b>0.4554</b>
<b>CV%</b>	.....	.....	<b>0.92</b>
<b>Limite de répétabilité</b>	.....	.....	<b>1.28</b>
<b>Valeur supérieure de répétabilité</b>	.....	.....	<b>50.94</b>
<b>Valeur inférieure de répétabilité</b>	.....	.....	<b>48.38</b>

### **Interprétation :**

Les résultats montrent que la valeur minimale est de 49.20 alors que celle maximale est de 50.44. Ces deux valeurs appartiennent au domaine de tolérance de répétabilité, ce qui permet de dire que la répétabilité est prouvée. Après avoir calculé le coefficient de variation, on peut conclure que la répétabilité est atteinte, et que la méthode donne des résultats répétables.

### **V-7-1-2- La reproductibilité:**

Pour déterminer la reproductibilité, on a effectué 2 séries en comptant 20 essais, dans des conditions de reproductibilité sur des échantillons de phosphate. Voici les résultats :

<b>Essais</b>	<b>Série N°1</b>	<b>Série N°2</b>
<b>1</b>	49.48	48.96
<b>2</b>	49.12	50.33
<b>3</b>	50.17	49.43
<b>4</b>	49.86	49.14
<b>5</b>	50.43	50.21
<b>6</b>	50.82	50.05
<b>7</b>	49.69	49.25
<b>8</b>	48.93	49.65
<b>9</b>	48.88	49.32
<b>10</b>	49.53	49.99
<b>La moyenne</b>	<b>49.69</b>	<b>49.63</b>
<b>Valeur maximale</b>	<b>50.82</b>	<b>50.33</b>
<b>Valeur minimale</b>	<b>48.88</b>	<b>48.96</b>
<b>Ecart-type Sr</b>	<b>0.642</b>	<b>0.481</b>
<b>CV%</b>	<b>1.29</b>	<b>0.969</b>

### **V-7-1-3- Test de FISHER :**

C'est un test d'égalité de deux 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, extraits de deux populations à distribution normale. On calculera d'abord les deux écart-types  $S_1$  et  $S_2$ , puis on basera le test par 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 dans l'annexe) 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  $F \geq F_{th}$ , les deux variances diffèrent significativement.

#### V-7-1-3-1- Tableau des résultats :

Test d'égalité des variances	Série 1	Série 2
Moyenne	49.69	49.63
Ecart-type	0.642	0.481
Variance	0.412	0.231
Observations	10	10
Degré de liberté	9	9
F calculé	1.78354	
Valeur critique pour F	3,18	

#### Interprétation:

On constate que pour les 2 séries d'analyses la valeur observée F est inférieure à la valeur critique  $F_{th}$  correspondante, d'où l'égalité des variances.

Donc la méthode d'analyse de % CaO dans la matrice du phosphate par manganimétrie est reproductible.

#### V-7-2- La justesse :

On a comparé la teneur en CaO donnée par un certificat d'un matériau (Echantillon de Phosphates en provenance de Florida) de référence par rapport à la valeur moyenne d'une série de 3 essais qu'on a réalisé dans des conditions de répétabilité. les résultats qu'on a obtenus :

Essais	% CaO dans le phosphate
1	48.09
2	48.23
3	48.36

<b>Valeur moyenne</b>	<b>48.23</b>
<b>Valeur maximale</b>	<b>48.09</b>
<b>Valeur minimale</b>	<b>48.36</b>
<b>Ecart-type Sr</b>	<b>0.135</b>
<b>Valeur de référence</b>	<b>48,2±0,17</b>

### **🚩 Interprétation:**

On constate que la valeur moyenne est bien incluse dans l'intervalle de tolérance donné par l'échantillon certifié, donc la justesse de la méthode est prouvée.

### **V -7-3- La robustesse :**

#### **V -7-3-1- La carte de contrôle**

Pour 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 CSP et qui sont les cartes de contrôle par variables. C'est pour cela qu'on va tracer une carte de contrôle de 20 analyses (chaque analyse est la moyenne de 3 analyses : n=3) et voici le tableau des résultats :

<b>ESSAIS</b>	<b>%CaO</b>
<b>1</b>	<b>49,9</b>
<b>2</b>	<b>49,33</b>
<b>3</b>	<b>50,03</b>
<b>4</b>	<b>49,9</b>
<b>5</b>	<b>49,44</b>
<b>6</b>	<b>49,71</b>
<b>7</b>	<b>49,65</b>
<b>8</b>	<b>49,34</b>
<b>9</b>	<b>49,76</b>
<b>10</b>	<b>49,13</b>
<b>11</b>	<b>49,28</b>
<b>12</b>	<b>49,36</b>
<b>13</b>	<b>49,93</b>
<b>14</b>	<b>49,24</b>
<b>15</b>	<b>49,24</b>
<b>16</b>	<b>49,87</b>
<b>17</b>	<b>49,81</b>
<b>18</b>	<b>49,67</b>
<b>19</b>	<b>49,36</b>
<b>20</b>	<b>49,21</b>

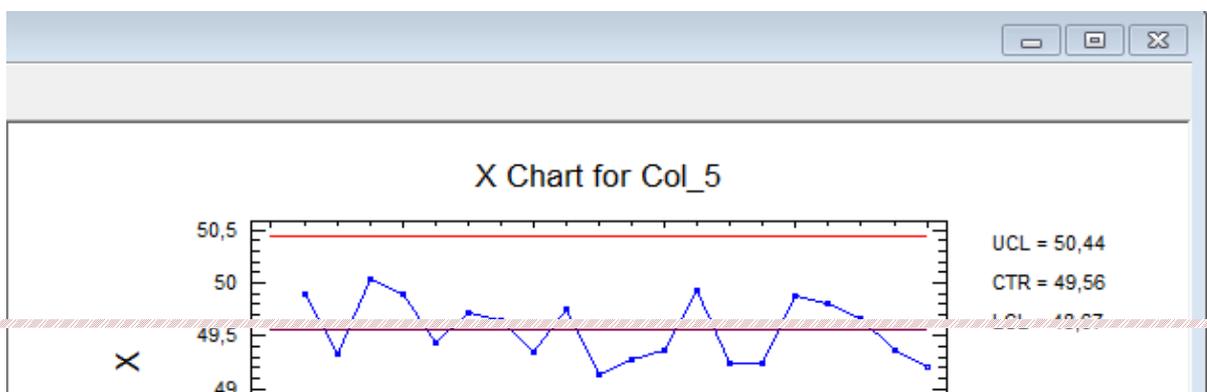
Moyenne	49.56
Ecart type	0.293

**V 7-3-1-1- Calcul des limites de contrôle:**

$$\text{LSC}(X) = \bar{x} + (3 * s) = 50.44$$

$$\text{LIC}(X) = \bar{x} - (3 * s) = 48.67$$

**V -7-3-1-2-carte de contrôle :**



### **V-7-3-1-3- Interprétation:**

➤ **Points hors contrôle**

On constate que tous les points sont inclus entre les deux limites de contrôles : absence de points hors limite.

➤ **Test de série**

On note une absence de série de 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  $N = 11$ , on ajoute alors 1 à la valeur trouvée  $N+1=12$

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

Le nombre de points au-dessous **G: 10** alors que Le nombre de points au-dessus **P: 10**

D'après la table B (Annexe) on a  $N(G=10, P=10) = 6$

Alors on peut déduire que  $N+1 > N(G, P)$  ; le test est donc positif.

 On déduit donc que la méthode d'analyse de% CaO dans la matrice du phosphate est stable, ce qui permet de dire qu'elle est robuste.

# Conclusion

- A l'aide des résultats obtenus on peut conclure que :

La justesse de la méthode est vérifiée à l'aide d'un échantillon de phosphate certifié, les valeurs trouvées sont incluses dans le domaine de tolérance autorisé. Des essais de répétabilité et de reproductibilité sur des échantillons de phosphate, sont inclus entre les limites de répétabilité et de reproductibilité et ont tous donné des coefficients de variations inférieurs à 10%. L'interprétation de la carte de contrôle permet de juger que la méthode est stable et par conséquent elle est robuste.

En conclusion, la méthode interne appliquée au laboratoire PCS/PM est apte-validée pour effectuer le dosage du CaO dans le phosphate.

- Au niveau de compétences :

Le stage que j'ai effectué au sein du groupe office chérifien des phosphates au laboratoire MPPII, était une découverte, une prise de connaissance et une bonne occasion pour être proche du monde du travail.

# Références Bibliographiques

- ☞ La norme ISO 17025.
- ☞ Guide pour la validation des méthodes d'essai chimico-physiques et l'évaluation de l'incertitude de mesure (Édition juillet 2004, rév. 00 Auteur: P. Roos).
- ☞ 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.

# Annexe

## TABLE A

La fonction de répartition de la loi de Fisher ( $P = 0,95$ )

$r_2$	$r_1$	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	12	14
1	1	161	200	216	225	230	234	237	239	241	242	244	245
2	1	18,5	19,0	19,2	19,2	19,3	19,3	19,4	19,4	19,4	19,4	19,4	19,4
3	1	10,1	9,55	9,28	9,12	9,01	8,94	8,89	8,85	8,81	8,79	8,74	8,71
4	1	7,71	6,94	6,59	6,39	6,26	6,16	6,09	6,04	6,00	5,96	5,91	5,87
5	1	6,61	5,79	5,41	5,19	5,05	4,95	4,88	4,82	4,77	4,74	4,68	4,64
6	1	5,99	5,14	4,76	4,53	4,39	4,28	4,21	4,15	4,10	4,06	4,00	3,96
7	1	5,59	4,74	4,35	4,12	3,97	3,87	3,79	3,73	3,68	3,64	3,57	3,53
8	1	5,32	4,46	4,07	3,84	3,69	3,58	3,50	3,44	3,39	3,35	3,28	3,24
9	1	5,12	4,26	3,86	3,63	3,48	3,37	3,29	3,23	3,18	3,14	3,07	3,03
10	1	4,96	4,10	3,71	3,48	3,33	3,22	3,14	3,07	3,02	2,98	2,91	2,86
11	1	4,84	3,98	3,59	3,36	3,20	3,09	3,01	2,95	2,90	2,85	2,79	2,74
12	1	4,75	3,89	3,49	3,26	3,11	3,00	2,91	2,85	2,80	2,75	2,69	2,64
13	1	4,67	3,81	3,41	3,18	3,03	2,92	2,83	2,77	2,71	2,67	2,60	2,55
14	1	4,60	3,74	3,34	3,11	2,96	2,85	2,76	2,70	2,65	2,60	2,53	2,48
15	1	4,54	3,68	3,29	3,06	2,90	2,79	2,71	2,64	2,59	2,54	2,48	2,42
16	1	4,49	3,63	3,24	3,01	2,85	2,74	2,66	2,59	2,54	2,49	2,42	2,37
17	1	4,45	3,59	3,20	2,96	2,81	2,70	2,61	2,55	2,49	2,45	2,38	2,33
18	1	4,41	3,55	3,16	2,93	2,77	2,66	2,58	2,51	2,46	2,41	2,34	2,29
19	1	4,38	3,52	3,13	2,90	2,74	2,63	2,54	2,48	2,42	2,38	2,31	2,26
20	1	4,35	3,49	3,10	2,87	2,71	2,60	2,51	2,45	2,39	2,35	2,28	2,22
21	1	4,32	3,47	3,07	2,84	2,68	2,57	2,49	2,42	2,37	2,32	2,25	2,20
22	1	4,30	3,44	3,05	2,82	2,66	2,55	2,46	2,40	2,34	2,30	2,23	2,17
23	1	4,28	3,42	3,03	2,80	2,64	2,53	2,44	2,37	2,32	2,27	2,20	2,15
24	1	4,26	3,40	3,01	2,78	2,62	2,51	2,42	2,36	2,30	2,25	2,18	2,13
25	1	4,24	3,39	2,99	2,76	2,60	2,49	2,40	2,34	2,28	2,24	2,16	2,11
26	1	4,23	3,37	2,98	2,74	2,59	2,47	2,39	2,32	2,27	2,22	2,15	2,09
27	1	4,21	3,35	2,96	2,73	2,57	2,46	2,37	2,31	2,25	2,20	2,13	2,08
28	1	4,20	3,34	2,95	2,71	2,56	2,45	2,36	2,29	2,24	2,19	2,12	2,06
29	1	4,18	3,33	2,93	2,70	2,55	2,43	2,35	2,28	2,22	2,18	2,10	2,05
30	1	4,17	3,32	2,92	2,69	2,53	2,42	2,33	2,27	2,21	2,16	2,09	2,04
32	1	4,15	3,29	2,90	2,67	2,51	2,40	2,31	2,24	2,19	2,14	2,07	2,01
34	1	4,13	3,28	2,88	2,65	2,49	2,38	2,29	2,23	2,17	2,12	2,05	1,99
36	1	4,11	3,26	2,87	2,63	2,48	2,36	2,28	2,21	2,15	2,11	2,03	1,98
38	1	4,10	3,24	2,85	2,62	2,46	2,35	2,26	2,19	2,14	2,09	2,02	1,96
40	1	4,08	3,23	2,84	2,61	2,45	2,34	2,25	2,18	2,12	2,08	2,00	1,95
50	1	4,03	3,18	2,79	2,56	2,40	2,29	2,20	2,13	2,07	2,03	1,95	1,89
60	1	4,00	3,15	2,76	2,53	2,37	2,25	2,17	2,10	2,04	1,99	1,92	1,86
70	1	3,98	3,13	2,74	2,50	2,35	2,23	2,14	2,07	2,02	1,97	1,89	1,84
80	1	3,96	3,11	2,72	2,49	2,33	2,21	2,13	2,06	2,00	1,95	1,88	1,82
90	1	3,95	3,10	2,71	2,47	2,32	2,20	2,11	2,04	1,99	1,94	1,86	1,80
100	1	3,94	3,09	2,70	2,46	2,31	2,19	2,10	2,03	1,97	1,93	1,85	1,79
$\infty$	1	3,84	3,00	2,60	2,37	2,21	1,10	2,01	1,94	1,88	1,83	1,75	1,69

# TABLE B

VALEURS CRITIQUES POUR UN NOMBRE DE FOIS OÙ LA FLUCTUATION COUPE LA LIGNE

La probabilité d'un nombre égal ou plus petit de points qui se situent de chaque côté 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.

**T  
A  
B  
L  
E  
B**

<b>G \ P</b>	<b>6</b>	<b>7</b>	<b>8</b>	<b>9</b>	<b>10</b>	<b>11</b>	<b>12</b>	<b>13</b>	<b>14</b>	<b><u>15</u></b>	<b>16</b>	<b>17</b>	<b>18</b>	<b>19</b>	<b>20</b>
<b>6</b>	3														
<b>7</b>	4	4													
<b>8</b>	4	4	5												
<b>9</b>	4	5	5	6											
<b>10</b>	5	5	6	6	6										
<b>11</b>	5	5	6	6	7	7									
<b>12</b>	5	6	6	7	7	8	8								
<b>13</b>	5	6	6	7	8	8	9	9							
<b>14</b>	5	6	7	7	8	8	9	9	10						
<b><u>15</u></b>	6	6	7	8	8	9	9	10	10	<u>11</u>					
<b>16</b>	6	6	7	8	8	9	10	10	11	11	11				
<b>17</b>	6	7	7	8	9	9	10	10	11	11	12	12			
<b>18</b>	6	7	8	8	9	10	10	11	11	12	12	13	13		
<b>19</b>	6	7	8	8	9	10	10	11	12	12	13	13	14	14	
<b>20</b>	6	7	8	9	9	10	11	11	12	12	13	13	14	14	15

Fonction de

répartition de la loi de FISHER (95 %)

**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.

**PC** : Laboratoire de la division Maroc Chimie

**PM** : Laboratoire de la division MPII