



Licence Sciences et Techniques
Génie chimique

PROJET DE FIN D'ETUDES

**La validation de la méthode d'analyse de P_2O_5
dans l'acide phosphorique par gravimétrie**

Présenté par :

- Mr. ZHAR Amine

Encadré par :

- Mr. Eliachi ELMOUNE (OCP-CIS)
- Pr: Hicham CHTIOUI

Soutenu Le 18 Juin 2011 devant le jury composé de:

- - Pr. Hicham CHTIOUI
- - Pr. Noureddine IDRISSE KANDRI
- - Pr. Hicham ZAITAN

Stage effectué au sein du groupe OCP-Safi-

Année Universitaire 2010 / 2011

SOMMAIRE

INTRODUCTION.....2

Patrie I: Présentation de l'entreprise.

I-	Gro
up OCP.....	3
II-	Com
plexe industriel de Safi.....	4
1-	Stru
cture du complexe industriel de Safi « CIS ».....	5
2- Activités de production du CIS.....	5
2-1- <i>Production d'acide sulfurique</i>	6
2-2- <i>Production d'acide phosphorique (ACP)</i>	6
2-3- <i>Production des engrais</i>	6
2-4- <i>Production d'électricité</i>	7
3- Service laboratoire central.....	7
3-1- <i>Installation du Laboratoire central</i>	7
3-2- <i>Mission du laboratoire</i>	7
3-3- <i>Analyses effectués</i>	7
3-4- <i>Méthodes d'analyse utilisées</i>	8
3-5- <i>Principaux appareils utilisées au laboratoire</i>	9

Patrie II : Notions sur la validation statistique d'une méthode d'analyse

1- Quelques notions statistiques.....	10
2- La validation d'une méthode d'analyse.....	11
2-1- <i>Applicabilité</i>	11
2-2- <i>Linéarité</i>	11
2-3- <i>Sensibilité</i>	12
2-4- <i>Limite de détection</i>	12

2-5- <i>Limite de quantification</i>	12
2-6- <i>Spécificité</i>	12
2-7- <i>Fidélité</i>	12
2-8- <i>Robustesse</i>	14
2-9- <i>Justesse</i>	14

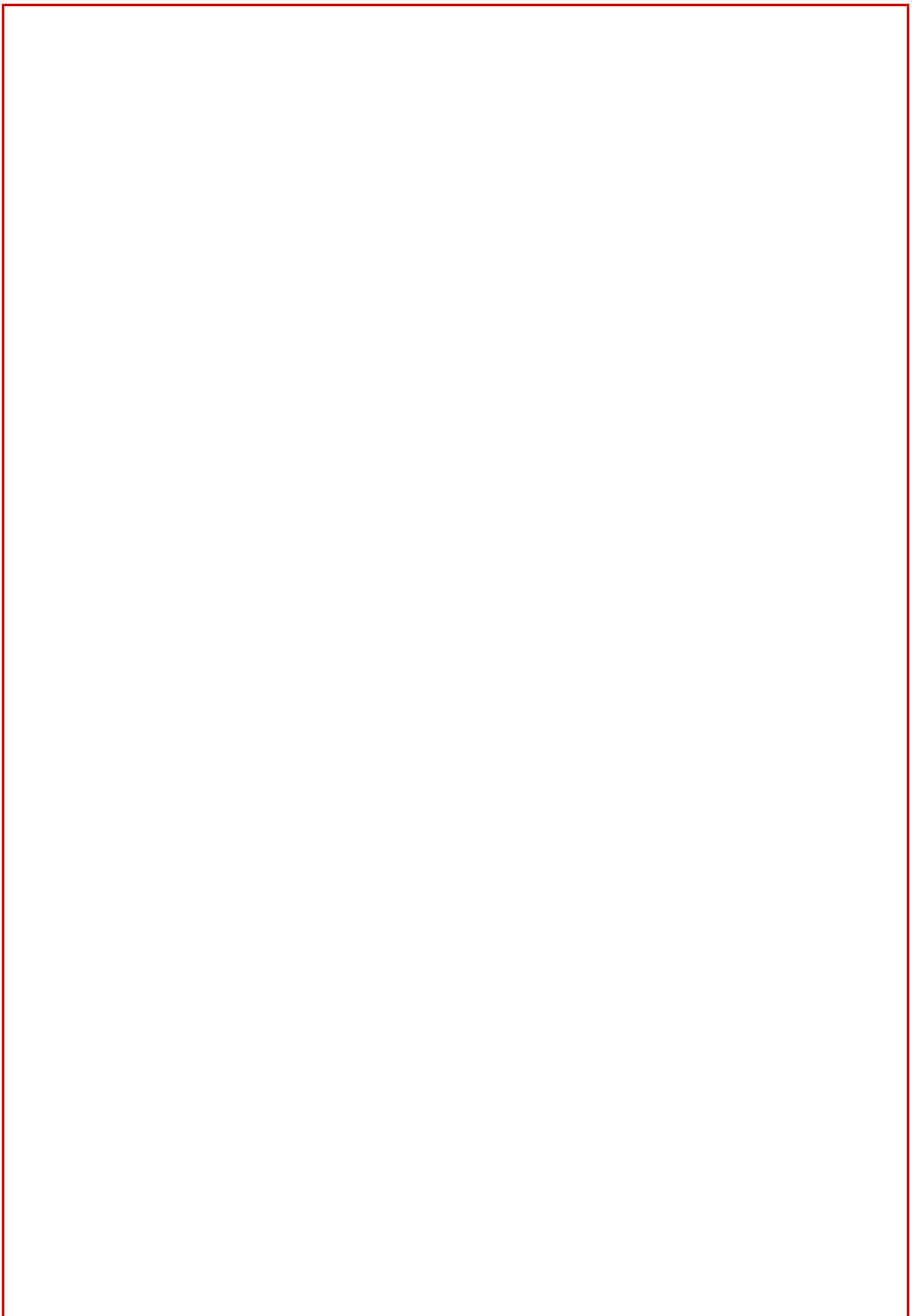
Partie III : Validation de la méthode d'analyse de P₂O₅ dans l'acide phosphorique par gravimétrie

1- Procédé de fabrication de l'acide phosphorique.....	15
2- Présentation de la validation de la méthode d'analyse de P ₂ O ₅ dans l'acide Phosphorique.....	16
2-1- <i>But de l'analyse</i>	16
2-2- <i>Principe</i>	16
2-3- <i>Réactifs utilisés</i>	16
2-4- <i>Mode opératoire</i>	16
2-5- <i>Réactions chimiques</i>	17
2-6- <i>Expression des résultats</i>	17
3- Résultats d'analyses.....	18
3-1- <i>Test de fidélité</i>	18
3-2- <i>La robustesse</i>	20
3-3- <i>La justesse</i>	22
3-4- <i>la limite de détection (L.D)</i>	23
3-5- <i>La limite de quantification (L.Q)</i>	24

CONCLUSION..... 25

ANNEXE..... 26

BIBLIOGRAPHIE..... 28



ABREVIATIONS

OCP : office chérifien du phosphate.

PCS : pole chimie de Safi.

PCS/PC : division Maroc chimie.

PCS/PP : division Maroc phosphore.

PCS/PM : division Maroc développement.

PCS/PI : division infrastructures de Safi.

PCS/PI/T : service amélioration.

PCS/PI/M : service matériel

PCS/PI/EP : service exploitation engrais phosphate.

PCS/PI/ES : service exploitation soufre acide

PCS/PI/EN : service exploitation ammoniac.

PCS/PI/MC : service matériel contrôle

PCS/PI/CP : service matériel cellule progrès

PCS/PI/MR : service général.

ACP : Acide phosphorique.

TED : Traitement des Eaux Douce.

REMERCIEMENTS

Je tiens à présenter mon profond respect et mes remerciements à mon encadrant de la société monsieur Eliachi Elmoune, chef du laboratoire, d'avoir bien voulu m'accepter en tant que stagiaire, pour son aide et ses conseils intéressants dont il m'a fait part tout au long de la période du stage sans oublier tout le personnel qui m'ont aidé à effectuer mon stage dans les meilleures conditions.

Je remercie également le professeur Hicham CHTIOUI, mon encadrant pédagogique qui m'a permis d'avancer dans mon travail, par son soutien, ses conseils et son aide pour la rédaction de mon rapport.

Je remercie aussi les membres du jury, le professeur Noureddine IDRISSE KANDRI et le professeur Hicham ZAITAN d'avoir accepté de juger ce travail.

Enfin. Je voudrais exprimer ma profonde gratitude à tous mes professeurs qui n'ont épargné aucun effort pour me guider avec efficacité, en contribuant à ma formation professionnelle tant au niveau du savoir faire qu'au niveau du savoir être.

INTRODUCTION

Le groupe OCP est parmi les grandes industries du Maroc, troisième producteur des phosphates et ses dérivés au monde. Comme toutes les industries dont les produits sont en grande partie destinés à l'export, ce groupe veille à fournir des produits de qualité qui répondent aux normes très strictes de commercialisation. C'est pourquoi il a prévu des services chargés du contrôle de qualité des produits tout au long des chaînes de productions.

Le Complexe Industriel de Safi « CIS » filiale du groupe OCP est spécialisé dans la fabrication de l'acide phosphorique, sulfurique et des engrais chimiques. Il est muni d'un laboratoire de contrôle de qualité dans lequel différents paramètres physicochimiques sont analysés quotidiennement dans différents points du procédé afin d'assurer des produits finis de qualité.

Une mise à jour ou une adaptation des méthodes d'analyses utilisées sont souvent prévues au sein de l'OCP pour assurer toujours des résultats assez représentatifs et fiables. Mais ceci demande toute une étude de validation de la méthode d'analyse à adopter. D'étudier et caractériser les performances et les limites des méthodes d'essai afin de prouver de façon traçable qu'une méthode d'analyse donnée des résultats permettant de vérifier le respect de spécifications préétablies. C'est dans ce sens où s'intègre mon étude effectuée au sein du laboratoire centrale du CIS. En effet, l'analyse du P_2O_5 qui était effectuée par « la méthode d'absorption spectrométrique dans le domaine UV » demandait une grande dilution des produits à analyser surtout pour le cas de l'analyse du P_2O_5 dans l'acide phosphorique. C'est pourquoi on a cherché à adopter une autre méthode d'analyse du P_2O_5 pour cet acide « méthode d'analyse par gravimétrie ».

Une étude de validation de la méthode d'analyse de P_2O_5 dans l'acide phosphorique par gravimétrie s'avère donc nécessaire. Un ensemble d'essais a été effectué dans cet objectif pour vérifier certains critères de validation : fidélité (répétabilité & reproductibilité), justesse & robustesse (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 trois parties:

- la première partie concernant la présentation de l'entreprise ;
- la deuxième partie traite les étapes de la validation d'une méthode d'analyse ;
- la troisième partie est consacrée à mon sujet : la validation de la méthode d'analyse de P_2O_5 dans l'acide phosphorique par gravimétrie.

PRESENTATION DE L'ENTREPRISE

I. Le groupe OCP :

Le groupe OCP, créé le 7 Août 1920, est un ensemble de directions et de filiales entre lesquelles il existe des rapports très profonds. Cet office constitue un établissement public doté de la personnalité civile et de l'autonomie financière et joue un rôle primordial sur le marché international de phosphates et ses dérivés. Il est considéré comme étant la première entreprise du MAROC qui a des échanges commerciaux de haut niveau avec l'étranger, il intervient pour 25% des exportations du MAROC et réalise 7 à 8% du produit national brut.

L'office est administré par un conseil d'administration. Il est seul qualifié pour engager les dépenses.

L'exploitation des gisements du phosphate a été effectuée comme suit :

- En 1921 : l'exploitation du phosphate a démarré dans la région de Oued Zem ;
- En 1931 : le groupe OCP a mis en production le gisement de Gantour par l'ouverture du centre de Youssoufia ;
- En 1972 : l'ouverture de l'exploitation des gisements de Benguéir.

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

Ainsi, après une première expérience à Safi, avec la mise en service en 1965 de l'usine Maroc Chimie, des efforts soutenus ont été menés depuis les années 70, aboutissant à la construction des usines Maroc Phosphore I et II dans la même ville, puis récemment III et IV à Jorf Lasfar.

II. LE COMPLEXE INDUSTRIEL DE SAFI

4- Structure du complexe industriel de Safi « CIS » :

Le Complexe Industriel de Safi est l'une des plus grandes plates formes de fabrication d'acide phosphorique par la valorisation des phosphates minéraux à l'échelle mondiale. C'est une société anonyme, filiale du groupe OCP. Cet ensemble chimique comprend un ensemble de directions, de départements et de divisions (figure 1).

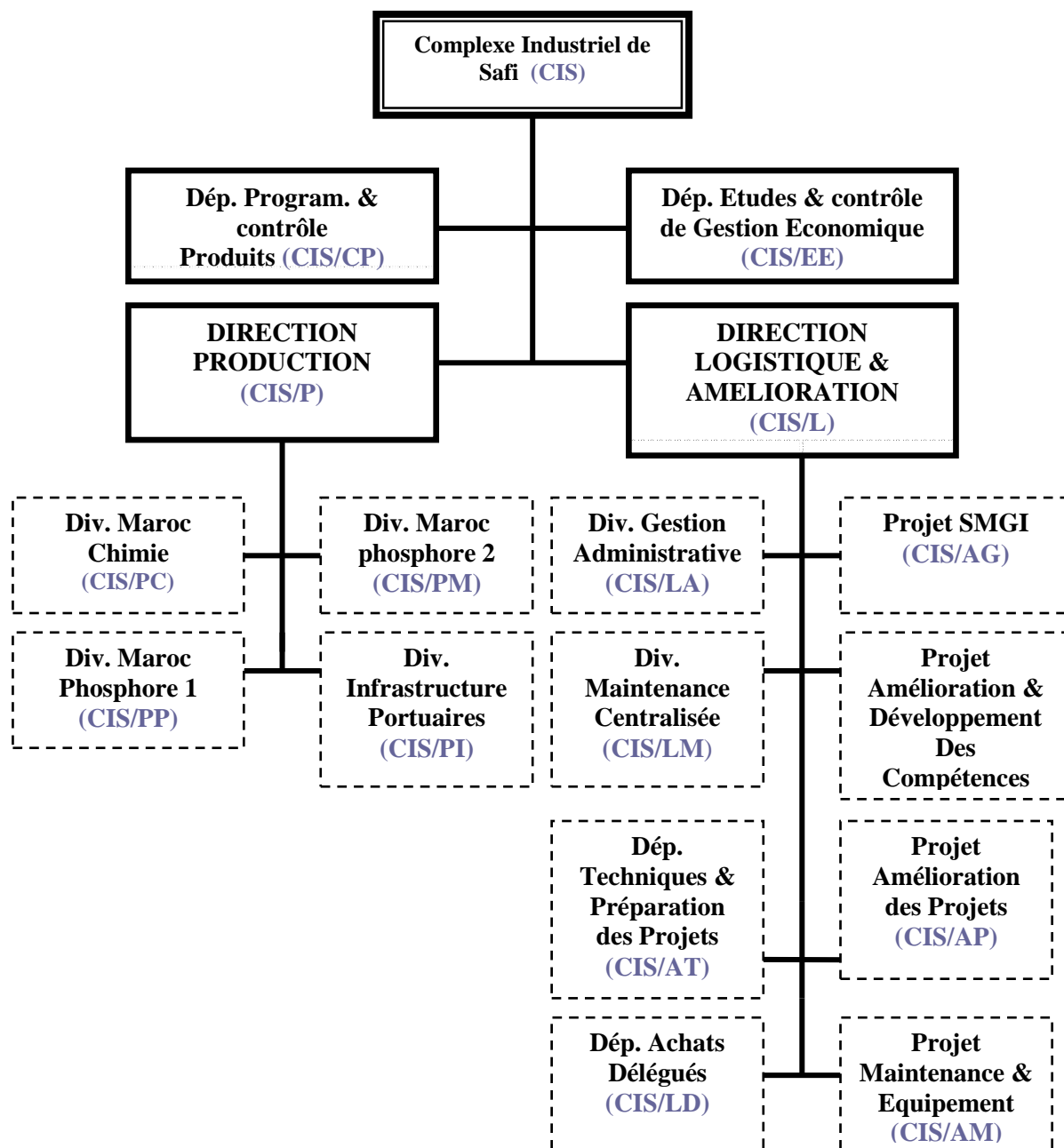


Figure 1 : Organigramme du Complexe Industriel de Safi

Ce stage à été effectué au sein de la division Maroc chimie qui fait partie de la direction production (CIS/P). Cette direction se compose de :

- la division Maroc Chimie (CIS/PC) démarré le 15 juin 1965 et qui assure la production d'acide phosphorique et d'engrais TSP, ASP, NPK, DAP ;
- la division Maroc Phosphore I (CIS/PP) qui a démarré en 1976 et qui produit l'acide phosphorique et l'engrais MAP. Elle se compose essentiellement de 5 ateliers :
 - ◆ atelier sulfurique ;
 - ◆ atelier phosphorique ;
 - ◆ atelier MAP ;
 - ◆ atelier Fusion Filtre ;
 - ◆ action de soufre ;
- la division Maroc Phosphorique II (CIS/PM) a démarré en 1981, elle produit l'acide phosphorique. Elle se compose de trois services :
 - ◆ service production : gère la production au niveau des eaux, vapeurs, soufre, phosphate, acide sulfurique et acide phosphorique ;
 - ◆ service matériel : gère la maintenance des équipements et des unités de production ;
 - ◆ service étude et amélioration technique ;
- la division infrastructure Safi (CIS/PI) pour la manutention, stockage des matières premières et produits finis.

5- Activités de production du CIS. (figure 2)

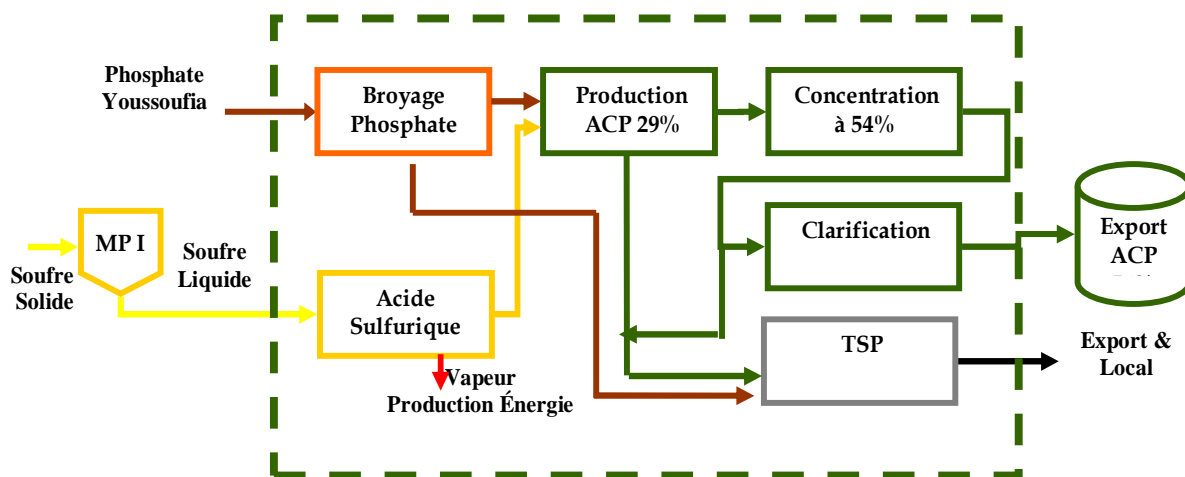


Figure 2 : Activités de production du CIS

2-5- Production d'acide sulfurique

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

Il est utilisé comme agent d'attaque des phosphates minéraux au cours de la fabrication d'acide phosphorique. Une faible quantité d' H_2SO_4 est aussi utilisée pour produire des engrais.

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

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

- obtention de l'anhydride sulfureux SO_2 à partir de la combustion du soufre ;
- transformation de l'anhydride sulfureux en l'anhydride sulfurique SO_3 ;
- absorption de l'anhydride sulfurique SO_3 dans l'eau pour former l'acide sulfurique.

2-6- Production d'acide phosphorique (ACP) :

L'acide phosphorique (H_3PO_4) est un principe intermédiaire de fabrication des engrais.

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

- broyage du phosphate ;
- attaque du phosphate broyé par l'acide sulfurique ;
- filtration de la bouillie phosphorique ;
- concentration de l'ACP dilué produit ;
- clarification de l'ACP concentré.

2-7- 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. Les engrais produits au sein de l'OCP sont des types suivants :

- Triple superphosphates (TSP) : engrais simple à un seul élément fertilisant (phosphore)
- Amono-sulfo-phosphorique (ASP) et mono-ammonium phosphates (MAP) : engrais binaires à deux éléments fertilisants (phosphore et azote)
- (NPK) : engrais complexe qui renferme les trois éléments nutritifs primaires : azote, phosphore et potassium.

2-8- Production d'électricité :

Au cours de la fabrication d'acide sulfurique, la réaction exothermique de combustion de soufre, libère une grande quantité d'énergie, cette énergie est utilisée pour produire de la vapeur d'eau qui sert à actionner les turbosoufflantes des ateliers sulfuriques et les alternateurs de la centrale thermique (production d'électricité).

6- Service laboratoire central :

3-6- Installation du Laboratoire central :

Le service laboratoire central -rattaché au département Programmation et Contrôle Produits- est composé de deux laboratoires : le laboratoire Maroc Chimie et le laboratoire Maroc Phosphore II. Chaque

laboratoire dispose des installations adéquates pour mener à bien toutes les démarches de production et répondre dans les meilleures conditions aux besoins des clients. Il a pour mission le suivi et le contrôle de la qualité des matières premières, des produits intermédiaires et des produits finis du Complexe Industriel Safi. Ainsi, il contribue à la réalisation des objectifs de la Direction.

La personne morale, juridiquement responsable du Laboratoire Central est la société Maroc Phosphore, filiale du Groupe Office Chérifien des Phosphates (OCP).

La gestion du service est assurée par le responsable du Laboratoire Central (CIS/CP/L).

3-7- Mission du laboratoire :

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

- contrôler les matières premières (phosphate et soufre...);
- contrôler les eaux de la T.E.D (Traitement des Eaux Douces) et celle des chaudières ;
- analyser les produits intermédiaires et les produits finis ;
- évaluer les rejets solides, liquides et gazeux.

3-8- Analyses effectuées :

La caractérisation complète des phosphates, acides phosphoriques et engrais concerne les éléments majeurs et les éléments de trace.

Cette caractérisation comporte les éléments suivants :P₂O₅, H₂SO₄, taux des solides TS, densité, SO₃, CaO, Fe₂O₃, Al₂O₃, MgO, Cl⁻, F⁻, Carbone Org, Matières Org, SiO₂, Cd, As, V, Cu, Na₂O, K₂O, Zn, Sr, Pb.

La fréquence des analyses est variable suivant l'élément et suivant le type d'analyse. A cet effet, on distingue deux types d'analyses :

a- Analyses systématiques :

Permet un contrôle régulier de la production par des analyses sur des échantillons collectés par le service laboratoire à des endroits précis et suivant des cadences déterminées.

b- Analyses sur demande :

Comme son nom l'indique, cette analyse est faite à la demande des services de production moyennant un bon de travaux ou une note. Ici, les échantillons sont collectés par les services concernés, puis envoyés au laboratoire pour analyse.

Pour une qualité donnée d'acide, certains éléments demandent un suivi plus rigoureux et plus fréquent que d'autres, comme le P₂O₅, le SO₃, le cadmium, l'arsenic, le fluor et l'H₂S pour la qualité TESSENDERLO, et le MgO pour toute autre qualité d'acide.

Remarque :

Il existe plusieurs qualités d'acide phosphorique suivant leurs pourcentages en éléments indésirables tels que : acide sulfurique libre, le fluor, le cadmium, l'arsenic...chaque qualité porte un nom commercial comme exemple la qualité TESSENDERLO

3-9- Méthodes d'analyse utilisées

Les analyses chimiques jouent un rôle primordial au sein du complexe Maroc Chimie, puisqu'ils permettent :

- de suivre quotidiennement la marche de toutes les unités de production ;
- de s'assurer donc de la qualité du produit dès la réception des matières premières jusqu'au produit fini ;
- de classer chaque produit suivant sa qualité ;
- d'assurer une production tout en respectant les contraintes environnementales.

Tout ceci pour avoir un produit qui répond aux exigences des différents clients de l'OCP.

Les laboratoires de la direction des industries chimiques de Safi cherchent toujours des méthodes d'analyse fiables, rapides et rentables.

Généralement, les méthodes d'analyses utilisées au laboratoire sont :

- la gravimétrie ;
- la volumétrie ;
- la spectrophotométrie ;
- la potentiométrie ;
- l'absorption atomique ;
- la conductimétrie ;
- la pH-métrie.

La gravimétrie :

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

3-10- Principaux appareils utilisés au laboratoire :

Les appareils utilisés au laboratoire sont :

- balance électrique à 2/100g ;
- appareil de distillation ;
- balance analytique de précision 1/10mg ;
- four ;
- centrifugeuse ;
- pH mètre ;
- étuves à différentes températures (60°C, 105°C, 250°C) ;
- broyeur ;
- appareil rotatif pour agitation ;

- spectrophotomètre (UV- visible) ;
- absorption atomique ;
- dessiccateur garni de gel de silice ;
- plaque chauffante ;
- conductimètre.

Notions sur la validation statistique d'une méthode d'analyse

3- Quelques notions statistiques :

- **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.

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

- **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.

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

- **La variance:**

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

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

- **L'écart type:**

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

4- 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 :

- applicabilité ;
- linéarité ;
- sensibilité ;
- limite de détection ;
- limite de quantification ;
- spécificité ;
- fidélité ;
- ◆ répétabilité ;
- ◆ limite de Répétabilité" r" ;
- ◆ reproductibilité ;
- ◆ limite de reproductibilité" R" ;
- robustesse ;
- justesse.

3-6- *applicabilité.*

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

3-7- *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)

3-8- *Sensibilité (S):*

Rapport de la variation de la grandeur mesurée (ΔX) à la variation correspondante de la concentration en l'élément à doser (ΔC). Elle est représentée par la pente:

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

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

3-9- Limite de détection :

La limite de détection est la plus petite concentration ou teneur de l'analyte pouvant être détectée, avec une incertitude acceptable, mais non quantifiée dans les conditions expérimentales décrites de la méthode.

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 3 fois l'écart-type correspondant.

$$LD = 3 \times \sigma$$

3-10- Limite de quantification :

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

$$LQ = 5 \times LD$$

3-11- Spécificité :

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

3-12- 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.

a- Répétabilité

La répétabilité à un niveau donné correspond à l'étroitesse de l'accord entre les résultats individuels obtenus sur le même échantillon soumis à l'essai dans le même laboratoire et dont au moins l'un des éléments suivants est différent : l'analyste, l'appareil, le jour.

- 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 :

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

- Le coefficient de variation :

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

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

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

b- Reproductibilité :

Elle correspond à l'étroitesse de l'accord entre les résultats individuels obtenus sur le même échantillon soumis à l'essai dans des laboratoires différents et dans les conditions suivantes: analyste différent, appareil différent, jour différent ou même jour.

- 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 :

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

Comme la répétabilité si le CV est inférieur à 10%, la méthode est reproductible.

La Comparaison des variances de deux séries effectuées dans des conditions de reproductibilité est par le test de Fisher. (voir l'explication du test dans la page 19)

3-13- 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.

Cette robustesse peut être jugée en étudiant ce qu'on appelle les cartes de contrôle qui permettent de suivre la stabilité de la méthode au cours du temps.

La carte de contrôle :

Une carte de contrôle est un outil utilisé dans le domaine du contrôle qualité afin de maîtriser statistiquement les procédés de fabrication. Elle permet de déterminer le moment où apparaît une cause assignable entraînant une dérive du processus de fabrication.

Elle se présente comme un graphique dont les points représentent le suivi dans le temps d'une caractéristique du processus dont la valeur centrale (souvent la moyenne) est représentée par une ligne horizontale ainsi que la limite de contrôle inférieure(LIC), et la limite de contrôle supérieure (LSC).

Ces deux valeurs sont les limites à l'intérieur desquelles le processus est sous contrôle. Les valeurs de la caractéristique contrôlée doivent se trouver à l'intérieur de ces limites, sinon ces valeurs sont hors contrôle et doivent être examinées.

$$\begin{aligned} \text{LSC} &= \bar{X} + 3\sigma \\ \text{LIC} &= \bar{X} - 3\sigma \end{aligned}$$

Il y'a d'autres testes pour la carte de contrôle, comme la périodicité et le test de série, qu'on va les voir dans la partie du résultat d'analyse « la robustesse-(page 21) »

3-14- 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.

La validation de la méthode d'analyse de P₂O₅ dans l'acide phosphorique par gravimétrie

1- Procédé de fabrication de l'acide phosphorique.

L'acide phosphorique est un acide de formule chimique H₃PO₄, est ordinairement stocké et vendu sous forme de solution. Pour l'obtenir on traite la roche phosphate de calcium par l'acide sulfurique, puis on filtre le liquide résultant afin de retirer le sulfate de calcium. Il est employé comme ingrédient de boissons non alcoolisées et de ciments dentaires, comme catalyseur, dans les métaux inoxydables, il est utilisé aussi dans les adoucisseurs d'eau, les engrais et les détergents.

L'acide phosphorique est l'un des dérivés phosphatés les plus répandus, exporté en tant qu'acide clarifié ou utilisé pour la fabrication de différents types d'engrais, il peut être fabriqué suivant deux procédés de base :

- par voie thermique ;
- par voie humide.

Par voie thermique :

Le procédé thermique consiste à envoyer le phosphate au four électrique pour obtenir de l'oxyde P₂O₅ qui est ensuite hydraté pour produire finalement de l'acide phosphorique H₃PO₄.

Par voie humide :

Le phosphate naturel est attaqué par l'acide sulfurique avec formation de sulfate de calcium et l'acide phosphorique moyen, la réaction d'attaque est la suivante :



Le sulfate de calcium peut être précipité sous 3 forme différentes, on distingue trois procédés :

- procédé au dihydrate (procédé Rhône Poulenc) ;



- procédé à l'hémihydrate (procédé NISSAN) ;



- procédé d'anhydrate.

Le procédé au dihydrate, le plus répandu, est utilisé pour les phosphoriques I et II de Maroc Chimie (procédé Rhône Poulenc).

Pour le laboratoire, l'analyse de l'acide phosphorique obtenu par l'un ou l'autre des procédés est conduite de la même manière.

2- Présentation de la validation de la méthode d'analyse de P₂O₅ dans l'acide Phosphorique.

2-1- But de l'analyse:

Détermination du pourcentage en P₂O₅ dans l'acide phosphorique.

2-2- Principe :

Hydrolyse les matières solides dans acides phosphoriques par ébullition en présence d'acide chlorhydrique, Précipitation de P₂O₅ sous forme de phosphomolybdate de quinoléine (H₃PO₄)(12MoO₃)(C₉H₇N)₃ en présence d'acétone, puis filtration, séchage et pesage.

2-3- Réactifs utilisés :

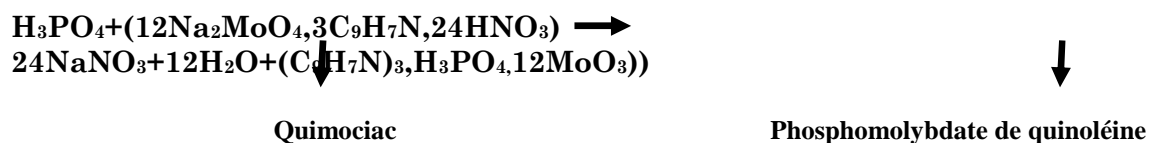
- Acide chlorhydrique 37%: pour l'attaque de l'acide phosphorique
- Quimociac: pour précipiter le P₂O₅ sous forme du phosphomolybdate de quinoléine.

2-4- Mode opératoire :

- peser une masse notée m_{ech} d'acide phosphorique qui égale à 5 g ;
- mettre la prise d'essais dans un bécher ;
- faire l'attaque avec 10ml de l'acide chlorhydrique jusqu'à l'ébullition ;
- transvaser le contenu dans une fiole de 500ml puis la jauger ;
- on dilue 10 fois (dans une fiole de 500ml)
- on prélève 20 ml qu'on la met dans un erlenmeyer pour la précipité ;
- ajouter environ 100ml d'eau distillée et 50ml de Quimociac ;
- porter à l'ébullition et laisser refroidir (la température doit atteindre 70°C) ;
- filtrer la concentration du bêcheur dans un verre fritté déjà séché et taré en utilisant l'appareil de filtration avec pompage à vide ;
- mettre le verre fritté et son contenu dans une étuve réglée à 250°C pendant 30 minutes ;
- reprendre le verre fritté et le mettre dans un dessiccateur garni de gel de silice ;
- enfin peser le verre fritté (la masse pesé moins la masse du verre fritté vide on va la noté mp).

2-5- Réaction chimique:

Lors de cette analyse, on a la réaction de précipitation suivante :



2-6- Expression des résultats :

On a la relation suivante:

$$\%P_2O_5 = \frac{mp}{m_{ech}} * F_g * 100$$

Tels que:

F_g =facteur gravimétrique= (x M (P₂O₅)) / y M ((C₉H₇N)₃(H₃PO₄)₁₂MoO₃)

M (P₂O₅): 141.89g/mole

M (C₉H₇N)₃(H₃PO₄)₁₂MoO₃):2212,92 g/mole.

mp: la masse du précipité

Détermination de x et y

x et y se sont les coefficients stœchiométriques de P₂O₅ et du précipité.

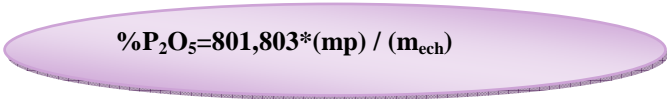
Une mole de P₂O₅ donne 2 mole de H₃PO₄ et 2 moles de H₃PO₄ donne 2 moles de précipité.

alors x= 1 et y=2

donc: $F_g = \frac{1M (P_2O_5)}{2 M ((H_3PO_4)_{12}MoO_3)(C_9H_7N)_3)}$

AN : $\%P_2O_5 = 0,0032073 * (mp) * 100 / (m_{ech})$

$$\%P_2O_5 = 3.2073 * (mp) / (mech) * (500/20) * (500/50)$$


$$\%P_2O_5 = 801,803 * (mp) / (m_{ech})$$

500/50 = 10 : est le facteur de dilution.

500/20= 25 : facteur de prélèvement (c'est pour trouver le % de P₂O₅ qui existe dans la prise d'essai).

5- Les résultats d'analyses

3-1- Test de fidélité :

➤ La répétabilité :

Pour déterminer la répétabilité cette méthode d'analyse, il faut trouver 10 fois les teneurs de P₂O₅ dans l'acide phosphorique (donné par la norme) 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 le tableau suivant représente les résultats obtenus :

Essais	La prise d'essai en g	La masse de précipité en g	% P ₂ O ₅
1	5.10821	0,33655	52,82
2	5,06611	0,33719	53 ,36
3	5,09185	0,33819	53 ,25
4	5,08805	0,34035	53,63
5	5,15492	0,34200	53,12
6	5,17792	0,34356	53,20

7	5,06229	0,33482	53,03
8	5,21455	0,34436	52,95
9	5,01233	0,33038	52,85
10	5,06382	0,33544	53,11
La moyenne	53,03
Valeur maximale	53,63
Valeur minimale	52,85
Ecart-type Sr	0.3305
CV%	0.62
Limite de répétabilité	0.9347
Valeur supérieure de répétabilité	53.96
Valeur inférieure de Répétabilité	52.09

Tableau 1 : résultats d'analyse pour le test de répétabilité

Interprétation :

Les résultats ci-dessus montrent que la valeur minimale est de 52,82 alors que celle maximale est de 53,63. Ces deux valeurs appartiennent au domaine de tolérance de répétabilité qui est [52,09– 53,96], ce qui permet de dire que **la répétabilité est prouvée**.

Après avoir calculé le coefficient de variation CV qui est inférieure à 10%, on peut conclure que la répétabilité est atteinte, et que la méthode donne des **résultats répétables**.

➤ La reproductibilité :

Pour déterminer la reproductibilité de cette méthode, on effectue 2 séries d'analyse en comptant un total de 20 essais, dans des conditions de reproductibilité (opérateurs différents) sur des échantillons de l'acide phosphorique. Voici les résultats :

Essais	Série N°1(%P ₂ O ₅)	Série N°2(%P ₂ O ₅)
1	52,78	53,35
2	53,11	53,22
3	53,45	53,10
4	53,00	53,14
5	52,99	53,45
6	53,27	53,18
7	53,20	53,20
8	52,89	53,01
9	52,82	53,17
10	53,57	52,97
La moyenne	53,10	53,27
Valeur maximale	53,57	53,45
Valeur minimale	52,82	52,97
Ecart-type Sr	0,2643	0,2722
CV%	0,49	0,51

Tableau 2 : Les résultats d'analyse pour le test de reproductibilité

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 et m mesures, On calculera d'abord les deux écart-types S1 et S2, 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 Fth de Fisher donnée par la table (table A dans l'annexe) à l'intersection de la colonne (n-1) et la ligne (m-1).

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

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

Tableau des résultats :

Test d'égalité des variances	Série 1	Série 2
Moyenne	53,10	53,27
Ecart-type	0.2643	0.2722
Variance	0.0698	0.0741
Observations	10	10
Degré de liberté	9	9
F calculé	1.06	
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 Fth correspondante.

Donc la méthode d'analyse de %P₂O₅ dans l'acide phosphorique par gravimétrie est reproductible.

3-2- La robustesse :

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 (contrôle statistique des procédés) 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 qui sont effectuées dans des conditions différentes: n=3) et voici le tableau des résultats :

ESSAIS	%P ₂ O ₅
--------	--------------------------------

1	53,57
2	53,17
3	52,77
4	53,14
5	52,88
6	53,01
7	53,14
8	53,67
9	53,31
10	52,78
11	52,14
12	53,33
13	53,48
14	53,49
15	53,16
16	53,82
17	52,77
18	52,84
19	53,63
20	53,02
Moyenne	53,16
Ecart type	0,4013

Tableau 3 : les
d'analyse pour le

résultats
test de

robustesse.

Calcul des limites de contrôle:

$$\text{LSC}(X) = \bar{X} + (3 * s) = 54,36 \quad \text{et} \quad \text{LIC}(X) = \bar{X} - (3 * s) = 51,95$$

On trace les résultants obtenue dans le graphe suivant :

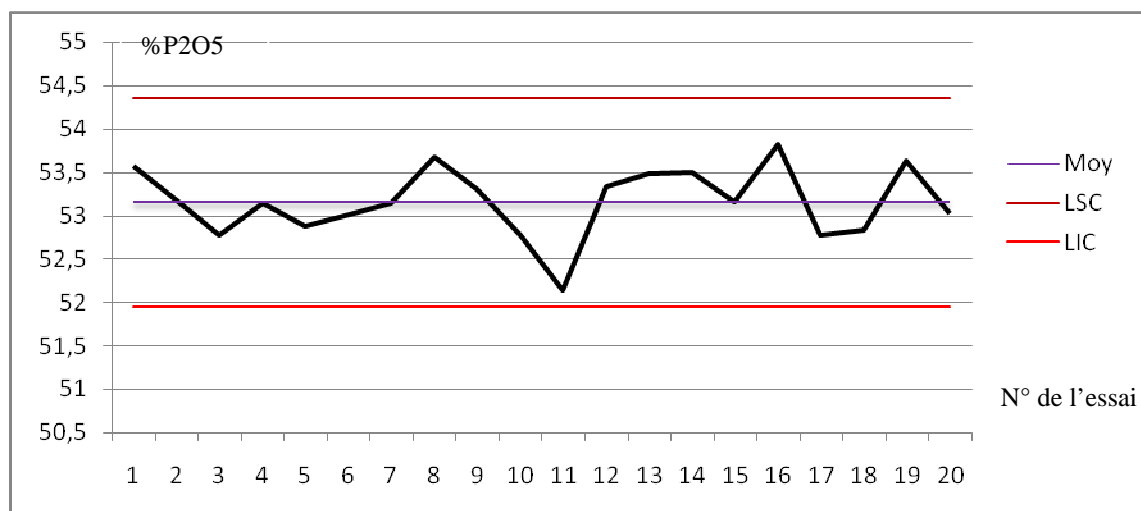


Figure 3 : carte de contrôle pour tester la robustesse de la méthode étudiée.

Interprétation de la carte de contrôle:

➤ Points hors contrôle

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

➤ Test de série.

On note une absence de série de 6 points descendants ou ascendants.(le nombre de point en série dépend du nombre d'essai effectuée)

➤ Test de périodicité

✦ On compte le nombre de points N d'intersection de la ligne de référence (moyenne) 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 : 7 alors que Le nombre de points au-dessus P : 7

✦ D'après la table B (Annexe) on a $N(G=7, P=7) = 4$

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



On déduit donc que la méthode d'analyse de % P_2O_5 dans l'ACP est stable, ce qui permet de dire qu'**elle est robuste**.

3-3- La justesse.

On a comparé la teneur en P_2O_5 donnée par un certificat (Echantillon de l'acide 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. Voici les résultats qu'on a obtenus :

Essais	% P_2O_5
1	54,23
2	54,12
3	54,10
Valeur moyenne	54,15

Valeur maximale	54,23
Valeur minimale	54,10
Ecart-type Sr	0,07
Valeur de référence	54±0,42

Tableau 4 : les résultats d'analyse pour le test de la justesse.

Interprétation:

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

Remarque : j'ai effectuée seulement 3 essais car l'échantillon n'est pas en grande quantité.

3-4- la limite de détection (L.D)

La limite de détection est la plus petite concentration ou teneur de l'analyte pouvant être détectée. J'ai effectuée 10 essais à blanc, dans les mêmes conditions qu'on traite les échantillons de l'acide phosphorique et avec les mêmes étapes de l'analyse.

ESSAIS	% P ₂ O ₅
1	0,46
2	0,38
3	0,45
4	0,40
5	0,47
6	0,50
7	0,39
8	0,44
9	0,51
10	0,49
Moyenne	0,44
Ecart type 's'	0,046
LD	0,14

Tableau 5 : les résultats d'analyse sur des essais a blanc pour le test des limite de détections et de quantifications

$$L.D = 3 * s = 0,14 \% \text{ en } P_2O_5$$

3-5- La limite de quantification (L.Q).

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

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

$$\text{L.Q} = (0,51 \times 5) \% \text{ en } \text{P}_2\text{O}_5$$

$$\text{L.Q} = 0,7\% \text{ en } \text{P}_2\text{O}_5$$

Conclusion

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

La justesse de la méthode interne ME-L-5.4-P-09-00-01 (matricule de la méthode) est vérifiée à l'aide d'un échantillon certifié (Florida), les valeurs trouvées sont incluses dans le domaine de tolérance autorisé.

Des essais de répétabilité et de reproductibilité sur des échantillons de l'acide phosphorique, 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 ME-L-5.4-P-09-00-01 appliquée au laboratoire PCS/PM est apte- validé- pour effectuer le dosage du P_2O_5 dans l'acide phosphorique par gravimètre.

➤ Au niveau de compétences :

Le stage que j'ai effectué au sein du groupe office chérifien des phosphates au laboratoire MP2, était une découverte, une prise de connaissance et une bonne occasion pour être proche du monde du travail.

Annexe

Fonction de répartition de la loi de FISHER (95 %)

n : est le degré de liberté de l'essai qui a une grande variance.

m : est le degré de liberté de l'essai qui a une petite variance.

F critique : est la valeur de l'intersection entre n et m.

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

n \ m	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	12	14
1	161	200	216	225	230	234	237	239	241	242	244	245
2	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	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	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	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	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	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	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	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	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	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	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	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	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	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	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	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	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	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	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	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	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	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	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	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	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	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	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	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	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	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	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	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	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	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	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	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	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	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	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	3,94	3,09	2,70	2,46	2,31	2,19	2,10	2,03	1,97	1,93	1,85	1,79
∞	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 A

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 coté de la
Ligne central n'est pas plus grand que $\alpha=0,95$.

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

Table B

Bibliographie

- **Documentation de laboratoire central(OCP de Safi).**

Réf: Méthode ME-L-5.4-P-09-00-01

Date de la validation : le 28/06/2006

Site-web

- <http://www.ocpgroup.ma/jsp/metiers/safi.jsp>