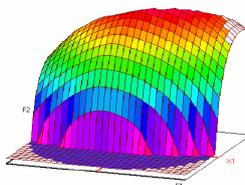




Année Universitaire : 2009-2010



**Master Sciences et Techniques CAC Agiq**  
**Chimiométrie et Analyse Chimique : Application à la gestion industrielle**  
**de la qualité**

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

**Validation statistique de la méthode d'analyse de l'acide libre**  
**dans les engrais phosphatés**  
**&**  
**Gestion de projet: méthode PERT**

**Présenté par:**

**Hajar TOREIS**

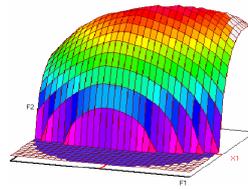
**Encadré par:**

**- Mme. Amina NISSOUR (Maroc Chimie-SAFI)**  
**- Pr. A. BEN-TAMA (FST Fès)**

**Soutenu Le 22 Juin 2010 devant le jury composé de:**

- P<sup>r</sup>. A. BEN-TAMA**
- P<sup>r</sup>. A. BOULAHNA**
- P<sup>r</sup>. F. KHALIL**
- P<sup>r</sup>. H. BALI**
- P<sup>r</sup>. M. ELASRI**

**Stage effectué à : Maroc Chimie -SAFI (Groupe OCP)**



## Master ST CAC Agiq

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

**Nom et prénom:** TOREIS Hajar

**Année Universitaire :** 2009/2010

**Titre:** Validation de la méthode d'analyse de l'acide libre dans les engrais phosphatés TSP & Gestion de projet: méthode PERT

## Résumé

La validation de la méthode d'analyse de l'acide libre dans les engrais phosphatés TSP a donné les résultats suivants:

- ✓ Une limite de détection et de quantification faible ;
- ✓ La justesse de la méthode interne est vérifiée à l'aide d'un essai inter-laboratoires sur le même échantillon (ET :08), les valeurs trouvées sont incluses dans l'intervalle de confiance calculé ;
- ✓ Une répétabilité et reproductibilité acceptables, avec des coefficients de variations inférieurs à 5%.
- ✓ 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 de code ME-L-5.4-AL-02-00-01 appliquée au laboratoire CIS/CP/L est apte pour effectuer l'analyse de l'acide libre par l'acétone dans les engrais phosphatés (TSP).

On a appliqué la méthode PERT pour optimiser la planification des tâches effectuées par un agent de laboratoire, dont le but est de mettre en ordre plusieurs tâches qui grâce à leur dépendance et à leur chronologie concourent toutes à l'obtention d'un produit fini.

**Mots clés:** Validation, acidité, engrais, méthode PERT



## Sommaire

### Introduction

#### Chapitre 1 : Historique de l'OCP et généralités

I- Présentation du Groupe O C P .....	8
II- Le Pôle Chimie de Safi .....	8
1- Maroc chimie .....	9
2- Maroc phosphore I .....	9
3- Maroc phosphore II .....	9
4- Division maintenance centralisée de Safi « PSC\LM » .....	10
5- Division Administrative de Safi « PCS\LA » .....	10
III- Activités du Pôle Chimie de Safi .....	11
1-Production d'acide sulfurique .....	11
2-Production d'acide phosphorique .....	11
3-Production des engrais .....	12
4-Service laboratoire central .....	12
5-Les différentes matières analysées dans le laboratoire .....	12
IV- Les méthodes d'analyses utilisées .....	13
1-Gravimétrie .....	13
2-Volumétrie .....	13
3-Colorimétrie .....	13
4-Conductivité .....	14
V- Généralités sur les engrais phosphatés .....	14
1-Différentes formes d'engrais .....	14
2-Terminologie des engrais .....	14
VI- Fabrication du superphosphate triple (TSP) .....	15
1. Chimie de superphosphate triple .....	15
2-production de TSP Granulé .....	16

#### Chapitre 2 : Validation de la méthode d'analyse de l'acide libre par l'acétone

I- Rappel sur la validation des méthodes d'analyses .....	18
1- Définition .....	18
2-Critères de validation d'une méthode d'analyse .....	18
3-Notions statistiques .....	20
4- Test Fisher .....	21
II-Méthode d'analyse de l'acide libre par l'acétone .....	22
1-Principe .....	22
2- Domaine d'application .....	22
3- Appareillage .....	22
4- Réactifs .....	23
5- Mode opératoire .....	23



---

6-Expression des résultats . . . . .	23
III- Etude des caractéristiques de la validation . . . . .	24
1-la limite de détection (LD) . . . . .	24
2- La limite de quantification (LQ) . . . . .	25
3-Test de justesse . . . . .	25
4- Test de fidélité . . . . .	27
4.1- La répétabilité . . . . .	27
4.2-La reproductibilité. . . . .	28
5- Le contrôle statistique des procédés (CSP) . . . . .	33
5.1 Les cartes de contrôle . . . . .	33
5.2 Calcul des limites de contrôle. . . . .	34
5.3 Graphe de la carte de contrôle . . . . .	34
6- Conclusion . . . . .	36
 <b>Chapitre 3 : Gestion de projet : méthode PERT</b>	
I-Définition . . . . .	38
II- les buts de la méthode PERT. . . . .	38
III- Les conditions préalables à la construction du graphe PERT. . . . .	38
IV- La construction d'un graphe PERT . . . . .	39
V-Exemple d'application . . . . .	40

**Conclusion**

**Annexe**

**Bibliographie**



## *Introduction*



La qualité est un ensemble des propriétés et des caractéristiques d'un produit ou d'un service qui lui confèrent l'aptitude à satisfaire des besoins exprimés ou implicites. L'environnement international d'aujourd'hui et la mondialisation obligent notre pays à se développer et à s'aligner aux normes internationales en matière de qualité.

Pour atteindre la bonne qualité de ces produits, le laboratoire central PCS/CP/L vise à mettre en place, la maintenance et la maîtrise d'un système d'assurance qualité afin d'apporter la preuve de sa compétence, de prouver la fiabilité des résultats analytiques obtenus pour satisfaire aux exigences de normes internationales dans le but d'obtenir l'accréditation des organismes compétents.

Ainsi le laboratoire central PCS/CP/L cherche en plus de produire des produits de bonne qualité, à optimiser le coût d'analyse en proposant l'évaluation et l'utilisation des méthodes alternatives (méthodes internes au laboratoire) par rapport à des méthodes de référence. Cette évaluation consiste à caractériser les performances des méthodes alternatives.

La validation des méthodes d'analyses constitue l'une des étapes clés pour accéder à l'accréditation. Elle consiste à étudier et caractériser les performances et les limites des méthodes d'essais, attesté qu'une méthode d'essai convient à l'exécution d'une tâche clés lorsqu'on tient compte des incertitudes.

A cet égard, mon rapport est divisé en trois chapitres :

Dans un premier temps je vais faire un rappel historique sur le groupe OCP et donner quelques généralités sur certaines méthodes d'analyse. Le second chapitre sera consacré à la validation de la méthode d'analyse de l'acide libre par l'acétone. Dans le dernier chapitre je présenterai l'application de la méthode PERT dans le but de trouver la meilleure organisation possible pour qu'un projet soit terminé dans les meilleurs délais.



---

*Chapitre 1 :*  
**Historique de l'OCP et généralités**

**I- Présentation du Groupe O C P :**



Le groupe OCP, créé le 7 août 1920, est un ensemble de direction et de filiales entre les quelles il existe des rapports très profonds. Cet office constitue un établissement public doté de la personnalité civile et 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 brute.

L'office chérifien des phosphates 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 de centre de Youssoufia.

En 1972: l'ouverture de l'exploitation des gisements de Benguérir.

Depuis les années 1970, la part des produits dérivés dans le commerce international des phosphates se développe continûment au détriment de celle du minerai brut. Cette évolution structurelle associée à la volonté d'une valorisation locale, plus importante 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, dont la première unité a été mise en service en 1976 et la deuxième en 1981, puis récemment (III et IV) à Jorf Lasfar mis en service en 1986.

## II- Le Pôle Chimie de Safi :

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

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

### **1- Maroc chimie :**

Cette usine a démarré le 15 juin 1965. Maroc Chimie a servi comme foyer de formation dans lequel une partie du personnel de conduite et d'encadrement a été nécessaire aux autres usines puisées, elle se compose principalement de trois ateliers :

- Atelier sulfurique ;
- Atelier phosphorique ;
- Atelier d'engrais.

### **2- Maroc phosphore I :**

L'usine Maroc Phosphorique I, qui a démarré en 1976, elle se compose essentiellement de six ateliers :

- Atelier sulfurique ;
- Atelier phosphorique ;
- Centrale et utilités ;
- Atelier Fusion Filtre ;
- Action de soufre.

### **3- Maroc phosphore II:**

Cette division a démarré en 1981. Elle se comporte trois services :

**a) Service production :** gère la production au niveau des eaux, vapeur, soufre, phosphate, acide sulfurique et acide phosphorique et se compose de :

- Atelier sulfurique ;
- Atelier phosphorique ;
- Atelier laverie ;
- Atelier énergie et fluides.

**b) Service matériel :** gère la maintenance des équipements et des unités de production. Il comporte des secteurs de prestations :

- Entretien Mécanique Sulfurique PCS/MP/MM1 ;
- Entretien Mécanique Phosphorique PCS/MP ;
- Service Electronique PSC/PM/ME ;
- Service Régulation PSC/PM/MR;
- Service Bureau d'études PSC/PM/BE ;
- Service Contrôle Matériel PSC/PM/MC ;



c) **Service étude et amélioration technique** : Ses tâches principales :

- Assister le chef de la division de Maroc phosphore II dans l'animation et la coordination des services de la division en matière de réalisation des performances des installations ;
- Entamer les études nécessaires, suivre l'évolution technologique et capitaliser toute l'expérience en vue d'orienter les choix techniques pour améliorer les performances de l'outil de production ;
- Contribuer à la prise des décisions dans le choix des technologies, à l'étude, la préparation, l'optimisation, l'harmonisation, la réforme du matériel et la concrétisation des projets de Maroc Phosphore II.

**4- Division maintenance centralisée de Safi « PSC\LM » :**

Son but c'est la maintenance et l'entretien des installations de production ainsi que la logistique et gestion des stocks.

**5- Division Administrative de Safi « PCS\LA » :**

Comprenant tous les services fonctionnels ayant pour objet de soutenir les services opérationnels en matière de disponibilité de l'information.

Outre, des services fonctionnels rattachés à la direction tels que :

**PCS\E** : Département étude économique et contrôle de gestion (contrôle net gestion de l'entreprise)

**PCS\LD** : Département logistique et achat décentralisé (Etude du besoin ? Achat matériel, pièces de rechange et lancement de marché).

**PCS\CP** : Département études et planning (Analyse chimique, gestion de matière première et produit fin à l'export).

**PCS\AT** : Département amélioration technique (projet et amélioration des installations).

**PCS\AG** : Département qualité, sécurité et l'environnement.

### **III- Activités du Pôle Chimie de Safi :**

**1-Production d'acide sulfurique :**

L'acide sulfurique ( $H_2SO_4$ ) est un mélange de trioxyde de soufre et d'eau, c'est un liquide lourd, huileux, corrosif et miscible à l'eau. Il est utilisé comme agent d'attaque des phosphates minéraux à la cour 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 de  $H_2SO_4$  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  $\text{SO}_3$  dans l'eau pour former l'acide sulfurique.

### **2-Production d'acide phosphorique :**

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

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

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

### **3-Production des engrais :**

Les engrais sont des produits 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.

### **4-Service laboratoire central:**

Le service laboratoire central est rattaché au département programmation et contrôle des produits. Il a pour mission le suivi et le contrôle de la qualité des matières premières, des produits intermédiaires et des produits finis du pôle chimie de Safi. Ainsi, il contribue à la réalisation des objectifs de la direction.

La personne morale, juridiquement responsable du laboratoire central est Maroc Phosphore, filiale du groupe office chérifien des phosphates (OCP).

La gestion du service est assurée conformément à l'ordre du service N°765 en vigueur par le responsable du laboratoire central (PCS/CP/L).

### **Organisation du service laboratoire central :**

Le service laboratoire central comprend :

- Le laboratoire PC ;
- Le laboratoire PM ;
- Une cellule qualité et métrologie ;
- Une cellule de gestion des consommables et des équipements ;
- Une cellule de gestion du personnel.

### **5-Les différentes matières analysées dans le laboratoire :**

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

- ✓ Contrôler les matières premières (phosphate, ammoniac, soufre, eau...);
- ✓ Contrôler les eaux des chaudières ;
- ✓ Analyser les produits intermédiaires et produits finis;



- ✓ Evaluer les rejets solides, liquides et gazeux (gypse) ;
- ✓ Matières premières : Phosphate tricalcique de Youssoufia, Ammoniaque, Soufre, Eaux, KCl ;
- ✓ Matières intermédiaires : Acide phosphorique, Acide sulfurique ;
- ✓ Produits finis : acide phosphorique(ACP) et les engrais(TSP) ;
- ✓ Matières résiduelles : Gypse ;

## IV-Les méthodes d'analyses utilisées :

### 1-Gravimétrie :

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

### 2-Volumétrie :

L'analyse volumétrique a un grand avantage par rapport à l'analyse gravimétrique en ce qui concerne la rapidité, cependant, elle est moins précise. Les différentes analyses volumétriques sont basées sur les réactions instantanées. Ces réactions mettent en jeu un mélange de  $H^+$  et  $OH^-$ .

### 3-Colorimétrie :

C'est une méthode basée sur l'absorption d'un faisceau de lumière de longueur d'onde donnée qui traverse la solution à analyser. De la proportion d'intensité lumineuse absorbée par la solution, on déduit la concentration de la substance. Son principe est donc de mesurer la densité optique de la solution pour pouvoir y déterminer la concentration de celle-ci. La densité optique de la solution dépend, donc de la concentration suivant la loi de Beer-Lambert.

$$D = \log I_0 / I = \epsilon \cdot l \cdot C$$

D= Densité optique ou absorbance.

$I_0$ = Intensité du faisceau lumineux à l'entrée de la solution.

$\epsilon$  = coefficient d'extinction molaire de la solution.

l=Longueur de la cuve contenant la solution (en cm).

C=Concentration du corps à dos

### 4-Conductivité :



Le conductimètre mesure la conductance par l'intermédiaire d'une cellule qui plongée dans la solution donne la conductance  $x$  en siemens. La conductivité (en S/cm) est égale à  $x/K$ ,  $K$  étant la constante de cellule exprimée en cm.

## V- Généralités sur les engrais phosphatés :

Un engrais est un produit inorganique ou organique qui est apporté pour fournir les quantités suffisantes de un ou de plusieurs éléments essentiels pour les plantes.

Comme le phosphate est très peu soluble dans le sol, les engrais phosphatés doivent être apportés avant les cultures et bien mélangés au sol ; ce sont donc des engrais de fond. Ils contiennent des oligo-éléments tels que le Fluor, le Magnésie, l'Oxyde de Fer... et ils sont caractérisés par leurs teneurs en anhydride phosphorique  $P_2O_5$  et par leurs formes qui sont liées à la solubilité dans l'eau et d'autres solutions comme le citrate d'ammoniaque.

### 1-Différentes formes d'engrais :

Les engrais peuvent se présenter sous différentes formes ; solides ou liquides :

- les engrais pulvérulents sont constitués de fines particules d'une dimension maximale de 2 à 3 mm, mais sans limite inférieure. 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 fertilisants, plus ou moins limpides. On réserve le terme de solutions aux engrais liquides parfaitement claires comme l'eau ammoniacale ou les solutions azotées contenant de l'urée et de nitrate d'ammonium.
- les suspensions d'engrais sont des liquides contenant des solides maintenus en suspension par l'addition d'une matière gélatineuse. Les solides en suspension sont souvent des sels fertilisants.

### 2-Terminologie des engrais :

- ❖ Engrais simples : ce sont des engrais ayant une teneur déclarée en un seul fertilisant majeur N, P ou K. Cette appellation reste valable même si l'engrais contient l'élément fertilisant majeur sous plusieurs formes différentes ou s'il contient des éléments secondaires.
- ❖ Engrais composés : ce sont des engrais ayant des teneurs déclarées avec au moins deux éléments fertilisants majeurs. Il s'agit des engrais NP, PK, NK et NPK.

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

## VI- Fabrication du superphosphate triple (TSP) :

### 1. Chimie de superphosphate triple :

Le superphosphate triple TSP de formule  $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$ , est un engrais simple qui ne contient que d'anhydride phosphorique  $P_2O_5$ , sa fabrication est basée sur la réaction du phosphate naturel broyé avec l'acide



phosphorique à un taux d'acidulation ( $P_2O_5$  acide phosphorique /  $P_2O_5$  Phosphate) variant de 2,4 à 2,6. Il est soluble dans l'eau et par conséquent il est directement assimilable par les plantes. Les deux réactions principales qui aboutissent à la formation du TSP ayant lieu dans le réacteur sont les suivantes :



Les divers produits composants le superphosphate se distinguent par leur solubilité:

- le phosphate monocalcique ( $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$ ) et  $H_3PO_4$  sont solubles dans l'eau.
- le phosphate bicalcique ( $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ ) est insoluble dans l'eau, mais il est soluble dans le citrate ammonique.
- le phosphate tricalcique ( $Ca_3(PO_4)_2 \cdot H_2O$ ) est insoluble dans l'eau et le citrate ammonique et il est soluble dans les acides.

Le superphosphate triple standard répond généralement aux spécifications suivantes :

P2O5 soluble eau	> 43%
P2O5 soluble eau + citrate	> 46%
P2O5 Total	> 47%
Humidité	> 3.5%
Granulométrie	> 90% compris entre 1 et 4 mm

## 2-production de TSP Granulé :

La fabrication des TSP se déroule selon les étapes suivantes :

### a. Réaction :

Le phosphate est broyé jusqu'à la finesse désirée il est attaqué par l'acide phosphorique titrant environ 42% en  $P_2O_5$  dans un réacteur à cuve agitée.

Le mélange se fait préalablement dans un cône de mélange (prémélangeur) afin d'éviter des aspirations de produit par le système d'assainissement.

La température du milieu réactionnel est maintenue aux alentours de 100 °C par injection de vapeur.

La cuve est maintenue en dépression pour éviter le dégagement dans l'atelier des gaz produits à l'attaque contenant des dérivés fluorés.

### b. Granulation :

La bouillie obtenue est envoyée vers le granulateur où elle recouvre le produit de recyclage qui sert de support de granulation. Ce dernier est constitué des fines, des gros broyés et d'une partie du produit marchand.



**c. Séchage :**

Le produit sortant du granulateur est ensuite séché pour réduire son humidité à 5% environ. Cette opération s'effectue à co-courant, dans un tambour rotatif, avec les gaz chauds provenant d'une chambre de combustion.

La température à la sortie du sécheur doit être suffisante pour éviter la condensation dans les équipements situés en aval.

**d. Classification granulométrique :**

A la sortie du tube sécheur, le produit se présente sous forme de grains dont le diamètre est très variable. Le but de l'opération de tamisage est d'extraire de l'ensemble, le produit marchand qui correspond à la granulométrie désirée.

Les grosses particules, refus de l'étage supérieur, sont broyées puis recyclées avec les fines. Passant de l'étage inférieur, vers le granulateur.

## Chapitre 2 :

# Validation de la méthode d'analyse de l'acide libre par l'acétone



## I- Rappel sur la validation des méthodes d'analyses:

### 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 »

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

### 2-Critères de validation d'une méthode d'analyse:

#### ❖ Linéarité: (NF V 03-110)

La linéarité est l'aptitude que présente une méthode à donner, dans la gamme de mesure retenue, des résultats proportionnels à la concentration du composé recherché. Cette proportionnalité peut être directe ou obtenue après application d'une formule mathématique définie a priori.

#### ❖ Sensibilité (DOC AFNOR T01 040 décembre 1982 ISO 6955)

A une concentration donnée, rapport de la variation de la grandeur mesurée ( $\Delta x$ ) à la variation correspondante de la concentration en élément à doser ( $\Delta c$ )

$$S = \Delta x / \Delta c$$



❖ **Limite de détection** (NF V 03-110)

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

❖ **Limite de quantification** (NF V 03-110)

La limite de quantification est la plus basse concentration d'analyte qui peut être quantifiée avec un niveau acceptable d'exactitude et de précision, dans les conditions expérimentales décrites de la méthode.

❖ **Fidélité** (NF ISO 5725-1)

La fidélité décrit l'écart aléatoire de valeurs par rapport à une valeur moyenne.

La fidélité est un écart-type d'une série de données. Il faut impérativement veiller à ce que toutes les étapes importantes de la méthode d'essai soient prises en compte car chaque étape contribue à la fidélité.

Elle se subdivise en répétabilité et reproductibilité.

✓ **Répétabilité** : (Selon la norme ISO 5725/86)

C'est l'étroitesse de l'accord entre les résultats d'analyse indépendants entre eux obtenus avec la méthode considérée, dans le même laboratoire, avec le même opérateur utilisant le même matériel, dans un court intervalle de temps.

La 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 définies ci-dessus, 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.

✓ **Reproductibilité** : (Selon la norme ISO 5725/86)

L'étroitesse de l'accord entre les résultats d'essais, indépendants entre eux, obtenus dans des conditions de reproductibilité (laboratoires différents, analyste différent, appareil différent et jour différent ou même jour).

**La limite de reproductibilité ( R ) :**

La 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%.

❖ **Spécificité** (NF ISO 5725-1)

La spécificité est la capacité d'une méthode à mesurer un analyte particulier dans un échantillon sans que cette mesure soit faussée par d'autres composants de l'échantillon.

❖ **La justesse** (NF ISO 5725-1)



La justesse est l'écart d'accord entre la valeur moyenne obtenue à partir d'une large série des résultats d'essais et une valeur de référence acceptée.

La justesse d'une méthode est démontrée par analyse d'un matériau de référence certifié si les résultats trouvés entrent dans le domaine de tolérance de la méthode du certificat ou répondent à l'exigence.

Dans le cas où il n'existe pas de matériau de référence certifié dans la matrice considérée, nous avons recours aux essais inter-laboratoires.

### 3-Notions statistiques:

Parmi les termes essentiels pour le traitement statistique des données on peut citer les suivants :

□ **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.

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

□ **Ecart type :**



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

$$S = \sqrt{S^2}$$

□ **Le coefficient de variation :**

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

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

□ **Corrélation linéaire :**

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

$$r = \frac{n \sum xy - (\sum x)(\sum y)}{\sqrt{[n \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2] \cdot [n \sum y_i^2 - (\sum y_i)^2]}}$$

**4- Test Fisher :**

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

**a-Intérêt de la comparaison de deux variances :**

La comparaison des moyennes, dans le but de vérifier l'homogénéité des variances.

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

**b-Méthode de comparaison:**

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 de Fisher (voir 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.

## II-Méthode d'analyse de l'acide libre par l'acétone

Les engrais sont des substances destinées à apporter aux [plantes](#) des compléments d'éléments nutritifs, de façon à améliorer leur croissance, et à augmenter le rendement et la qualité des cultures.

Notre travail consiste à évaluer certaines caractéristiques de la validation concernant la méthode d'analyse de l'acide libre dans les engrais TSP.

### 1-Principe :

Dans un premier temps on fait l'extraction de l'acide libre par l'acétone puis on fait le dosage de cet acide par une réaction acido- basique en utilisant l'hydroxyde du sodium (NaOH) en présence de vert de bromocrésol.

### 2- Domaine d'application :

Engrais : TSP (ET.08).

### 3- Appareillage :

- Balance de précision de 0,1 mg près.
- Fioles coniques avec bouchons rodés.
- Matériel courant du laboratoire.

### 4- Réactifs :

- Acétone : pur pour analyse.
- NaOH : Solution aqueuse 0,1N.
- Vert de bromocrésol à 0,1 % dans l'alcool.

### 5- Mode opératoire :

Peser à 0,5 mg près, 1,5g de TSP broyé et tamisé à 500 $\mu$ m dans une fiole conique rodée sèche. Ajouter 150 ml d'acétone et quelques billes de verre et agiter énergiquement à la main (30s), puis mécaniquement pendant 1heure. Filtrer dans un erlenmeyer sec, prélever 100 ml du filtrat, ajouter 3 à 4 gouttes de vert de bromocrésol et titrer par NaOH 0,1 N jusqu'au virage du jaune au bleu.

### 6-Expression des résultats :

On a la réaction suivante :



Alors:  $n(\text{H}_3\text{PO}_4) = n(\text{NaOH}) = 2n(\text{P}_2\text{O}_5)$

et on a:  $\% \text{AL}' = \% \text{P}_2\text{O}_5 = [m(\text{P}_2\text{O}_5) / \text{PE}] * 100$

$\% \text{AL}' = [n(\text{NaOH}) * \text{MM}(\text{P}_2\text{O}_5) / 2\text{PE}] * 100$

$\% \text{AL}' = [\text{C.V.MM}(\text{P}_2\text{O}_5) / 2\text{PE}] * 100. 10^{-3}$

$\text{MM}(\text{P}_2\text{O}_5) = 142\text{g/mol}$

on a :  $\% \text{AL}'$  pour 100ml d'acétone

$\% \text{AL}$  pour  $V = 150\text{ml}$  d'acétone

$$\% \text{AL} = [\text{C.V.MM}(\text{P}_2\text{O}_5) / 2\text{PE} . 100] \times 150 \times 100 \times 10^{-3}$$

$$\% \text{AL} = [(0,1 \times 150 \times 142 \times 100 \times 10^{-3}) / 2 \times 1,5 \times 100] V$$

$$\% \text{AL} = 0,71 \times V$$

Soit : **PE** : prise d'essai

**AL** : acide libre

**V** : La tombée de burette de NaOH 0,1N en ml.

**C** : concentration de NaOH

### III- Etude des caractéristiques de la validation :

C'est une population à distribution normale.

#### 1-la limite de détection (LD) :

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

Les résultats sont présentés dans le tableau suivant :

**Tableau1 : Tableau récapitulatif des résultats de LD**



ESSAIS	ACIDE LIBRE (%)
1	0,1065
2	0,142
3	0,142
4	0,1065
5	0,142
6	0,1065
7	0,142
8	0,142
9	0,142
10	0,142
<b>Moyenne</b>	<b>0,13135</b>
<b>Ecart type (S)</b>	<b>0,0171481</b>

**Résultat :**

D'après **Statgraphics** on a trouvé un écart type de **0,0171481**

Donc la limite de détection est :

$$LD = 3.S$$

<b>LD = 0,051%</b>
--------------------

**2- La limite de quantification (LQ) :**

La limite de quantification (LQ) est la plus basse concentration d'analyte qui peut être déterminée avec un niveau acceptable d'exactitude et de précision. Pour calculer la limite de quantification on utilise les mêmes essais que pour le calcul de la limite de détection.

La limite de quantification est définie comme 3,3 fois la limite de détection.



---

$$LQ = (0.051 \times 3,3)$$

$LQ = 0,17 \%$
----------------

### **3-Test de justesse :**

La justesse est l'écart systématique d'une valeur obtenue par rapport à une valeur considérée comme exacte ou écart de mesure.

Notre validation, on ne dispose pas d'un matériau de référence certifié dans ce sens, c'est pour cela qu'on travaille sur un échantillon en utilisant des essais inter-laboratoires pour tester la justesse de notre méthode.

Nous avons réalisé une série d'essais dans des conditions de Répétabilité dans notre propre laboratoire (**Laboratoire 1**). Sur le même échantillon, d'autres essais ont été réalisés dans les mêmes conditions au laboratoire **CIJ** (complexe industriel d'El Jadida de Maroc phosphore ) à El Jadida (**laboratoire 2**) les résultats obtenus sont présentés dans le tableau suivant :

**Tableau 2 : Tableau récapitulatif des résultats de la justesse**



	Laboratoire 1	Laboratoire 2
Essais	$n_1$	$n_2$
	AL %	AL %
1	0,85	0,78
2	0,78	0,85
3	0,82	0,84
4	0,76	0,78
5	0,85	0,78
6	0,76	0,85
7	0,82	0,78
8	0,78	0,86
9	0,86	0,86
10	0,85	0,84
valeur moyenne	0,81	0,82
Ecart-type	0,039	0,037
variance	0,0016	0,0014

Calcul de l'intervalle de confiance :

Un intervalle de confiance à  $(1 - \alpha) = 95\%$  a pour expression :

$$IC_{1-\alpha} = [ m - t_{\alpha} s/n^{1/2} ; m + t_{\alpha} s/n^{1/2} ]$$

Avec :

$n$  : nombre de mesures

$m$  : la moyenne des mesures

$t_{\alpha}$  : est associé à une distribution, dite de Student, à  $(n-1)$  degrés de liberté (voir table de Student : annexe)

$$t_{\alpha} = 2.262$$

Calcul:

$$t_{\alpha} s/n^{1/2} = 2.262 \times (0,037/10^{1/2}) = 0,026$$



$$m - t_{\alpha} s/n^{1/2} = 0,82 - 2.262 \times (0,037/10^{1/2})$$

$$m - t_{\alpha} s/n^{1/2} = 0,79$$

$$m + t_{\alpha} s/n^{1/2} = 0,85$$

Donc l'intervalle de confiance à 95% de la moyenne est 0,82/- 0,026

D'où l'intervalle : **[0,79 ; 0,85]**

**Interprétation :**

On constate que la valeur moyenne des mesures **0,81** est bien incluse dans l'intervalle de confiance **[0,79 ; 0,85]**.

Donc la justesse de la méthode est prouvée.

**4- Test de fidélité :**

La fidélité décrit l'écart aléatoire de valeurs par rapport à une valeur moyenne.

Elle se subdivise en répétabilité et reproductibilité.

**4.1- La répétabilité :**

Les paramètres de répétabilité ont été déterminés par une série de 10 essais effectués sur un échantillon des engrais phosphatés **TSP** de référence **ET.08** dans des conditions de répétabilité.

La limite de répétabilité (r) peut se calculer à partir de l'écart type de répétabilité (Sr) comme suit :

$$r = s_r . 2 \sqrt{2}$$

Le tableau ci-dessous présente les résultats trouvés :

**Tableau 3 : Tableau récapitulatif des résultats de la Répétabilité**

<b>Essais</b>	<b>ACIDE LIBRE (%)</b>
1	0,84
2	0,74
3	0,78
4	0,84
5	0,85
6	0,78
7	0,84
8	0,78
9	0,85
10	0,78



**Interprétation :**

D'après les résultats obtenus par Statgraphics on a la valeur maximale est de 0,85 % et la valeur minimale est de 0,74 % ces deux valeurs entrent dans le domaine de tolérance de répétabilité qui est : [0,70 ; 0,92] et par conséquent la répétabilité est prouvée.

**4.2-La reproductibilité**

Puisqu'il n'est pas possible d'obtenir la collaboration de plusieurs laboratoires, cette étude a été réalisée dans d'autres conditions : on a changé le facteur temps et opérateur.

Pour déterminer la reproductibilité, nous avons effectué 2 séries de 10 essais dans des conditions de reproductibilité et les différents résultats obtenus sont présentés dans le tableau suivant :

**Tableau 4 : Tableau récapitulatif des résultats de la Reproductibilité**

Essais	Série 1	Série 2
	AL (%)	AL (%)
1	0,84	0,78
2	0,78	0,85
3	0,86	0,84
4	0,76	0,78
5	0,82	0,78
6	0,78	0,86
7	0,84	0,78
8	0,78	0,86
9	0,86	0,78



10	0,76	0,85
valeur moyenne	0,81	0,82
valeur maximale	0,86	0,86
valeur minimale	0,76	0,78
Ecart-type	0,04	0,038

### Test de Fisher

Pour la comparaison des précisions de deux séries de mesures extraites d'une population à distribution normale, on utilise le Test Fisher.

#### *Démarche à suivre pour l'élaboration du test de Fisher :*

1. Enoncer des hypothèses :  $H_0$ (hypothèse principale) et  $H_1$ (hypothèse alternative).
2. Choisir le risque d'erreur  $\alpha$ .
3. Spécifier la statistique sur laquelle portera le test.
4. La règle de décision.
5. Définir la région critique.
6. Résultats expérimentaux.
7. Conséquences et conclusion.

#### *Application du test de Fisher :*

1.  $H_0 : S_1^2 = S_2^2$  (la méthode est reproductible).  
 $H_1 : S_1^2 > S_2^2$  (la méthode n'est pas reproductible).
2. Le risque d'erreur  $\alpha = 5\%$  ; test unilatéral.

3. La statistique sur laquelle portera le test est la distribution de deux variances dont le critère est :

$$F = S_1^2 / S_2^2$$

Avec :  $S_1^2 > S_2^2$

4. La règle de décision : On compare  $F_{\text{observé}}$  à  $F(\alpha, v_2, v_1)$  donné par la table de Fisher (Annexe).

Avec :  $v_1$ : Degré de liberté de la série 1

$v_2$ : Degré de liberté de la série 2



- ✓ Si  $F_{\text{observé}} < F(\alpha, v_2, v_1)$  on accepte  $H_0$ .
- ✓ Si  $F_{\text{observé}} > F(\alpha, v_2, v_1)$  on accepte  $H_1$ .

5. La région critique :  $[0 ; F(\alpha, v_2, v_1)]$  :

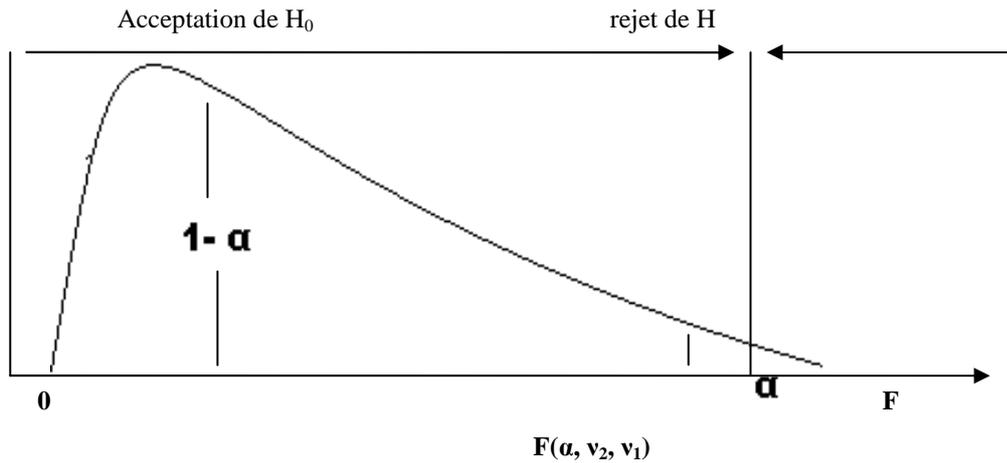


Figure 1 : Région critique de F

6. Résultats expérimentaux :

Les résultats obtenus sont groupés dans le tableau ci-dessous :

Tableau 5 : Tableau récapitulatif des résultats du Test Fisher

Test d'égalité des variances (F-Test)	Série1	série2
Moyenne	0,81	0,82
Ecart-type (S)	0,04	0,038
Variance (S <sup>2</sup> )	0,0016	0,0015
Observations	10	10
Degré de liberté (v)	9	9
$F_{\text{observé}}$	1,067	



Valeur critique pour Fth (unilatéral)

3,18

7. Conséquences et conclusion :

D'après les deux séries d'analyses effectuées, on a constaté que la valeur observée F est inférieure à la valeur critique Fth correspondante, d'où la condition d'égalité des variances est vérifiée. Donc la méthode d'analyse de l'acide libre par l'acétone est reproductible.

Calcul de la limite de reproductibilité :

L'étude statistique des 20 essais réalisés sur les échantillons des engrais phosphatés TSP a donné les résultats suivant:

*Tableau 6 : Tableau récapitulatif des résultats d'échantillon (ET :08) de Reproductibilité*

Essais	ACIDE LIBRE (%)
1	0,84
2	0,78
3	0,86
4	0,76
5	0,82
6	0,78
7	0,84
8	0,78
9	0,86
10	0,76
11	0,78
12	0,85
13	0,84
14	0,78
15	0,78



16	0,86
17	0,78
18	0,86
19	0,78
20	0,85
valeur moyenne	0,81
valeur maximale	0,86
valeur minimale	0,76
Ecart-type $S_R$	0,038
Coefficient de Variation (CV%)	4,7
Limite de reproductibilité	0,107
valeur supérieure de reproductibilité	0,917
valeur inférieure de reproductibilité	0,703

### Interprétation :

D'après les résultats obtenus par Statgraphics on a la valeur maximale est de 0,86 % et la valeur minimale est de 0,76 % ces deux valeurs entrent dans le domaine de tolérance de reproductibilité qui est : [0,703 ; 0,917] et par conséquent, la reproductibilité est prouvée.

### 5- Le contrôle statistique des procédés (CSP) :

#### 5.1 Les cartes de contrôle :

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

Une carte de contrôle est obtenue en portant sur un graphique les résultats des analyses sur l'axe des Y et le temps sur l'axe des X. sur ce même graphique, on trace Quatre droites horizontales, les premières à  $\pm 2s$ , seront prises comme les limites de surveillance ( $+2s$  la limite de surveillance supérieure et  $-2s$  la limite de surveillance inférieure), et les deux autres à  $\pm 3s$  représenteront les deux limites de contrôle (supérieure et inférieure).

Théoriquement, si dans l'intervalle  $\pm 2s$  on trouve **95,5%** des valeurs et dans l'intervalle  $\pm 3s$  on trouve **99,7%** des valeurs, on peut dire qu'on est proche de la réalité. Pour une analyse donnée, si le résultat trouvé est entre l'intervalle  $\pm 2s$  c'est une indication que «**tout est bon**». Le procédé sera ainsi sous contrôle statistique permettant



seulement à **4,5%** des points (environ 1 pour 20) d'être à l'extérieur de l'intervalle  $\pm 2s$  et seulement **0,3%** des points (environ 3 pour 1000) d'être à l'extérieur de l'intervalle  $\pm 3s$ .

Donc il est très important que tous les processus de mesure soient sous contrôle statistique, ceci permet à l'analyste d'avoir une certaine assurance sur la fiabilité des résultats.

On va tracer la carte de contrôle d'une série de 20 analyses, effectuées dans des conditions de reproductibilité (Tableau 6 : Tableau récapitulatif des résultats d'échantillon (ET :08)).

### 5.2 Calcul des limites de contrôle:

Pour tracer la carte de contrôle il faut calculer les facteurs suivants :

- ❖ **Limite Inférieure de surveillance (LIS) :  $LIS(X) = \bar{x} - (2s) = 0,73$**
- ❖ **Limite Supérieure de Surveillance (LSS) :  $LSS(X) = \bar{x} + (2s) = 0,88$**
- ❖ **Limite Inférieure de contrôle (LIC) :  $LIC(X) = \bar{x} - (3s) = 0,69$**
- ❖ **Limite Supérieure de contrôle (LSC) :  $LSC(X) = \bar{x} + (3s) = 0,92$**
- ❖ **VP : Valeur présumée (valeur moyenne)**

Avec  $\bar{x} = 0,81$  et  $s = 0,038$

### 5.3 Graphe de la carte de contrôle :

On a obtenu le graphe de la carte de contrôle (par EXCEL) des essais de l'analyse de l'acide libre dans les engrais phosphatés par l'acétone dans des conditions de reproductibilité :

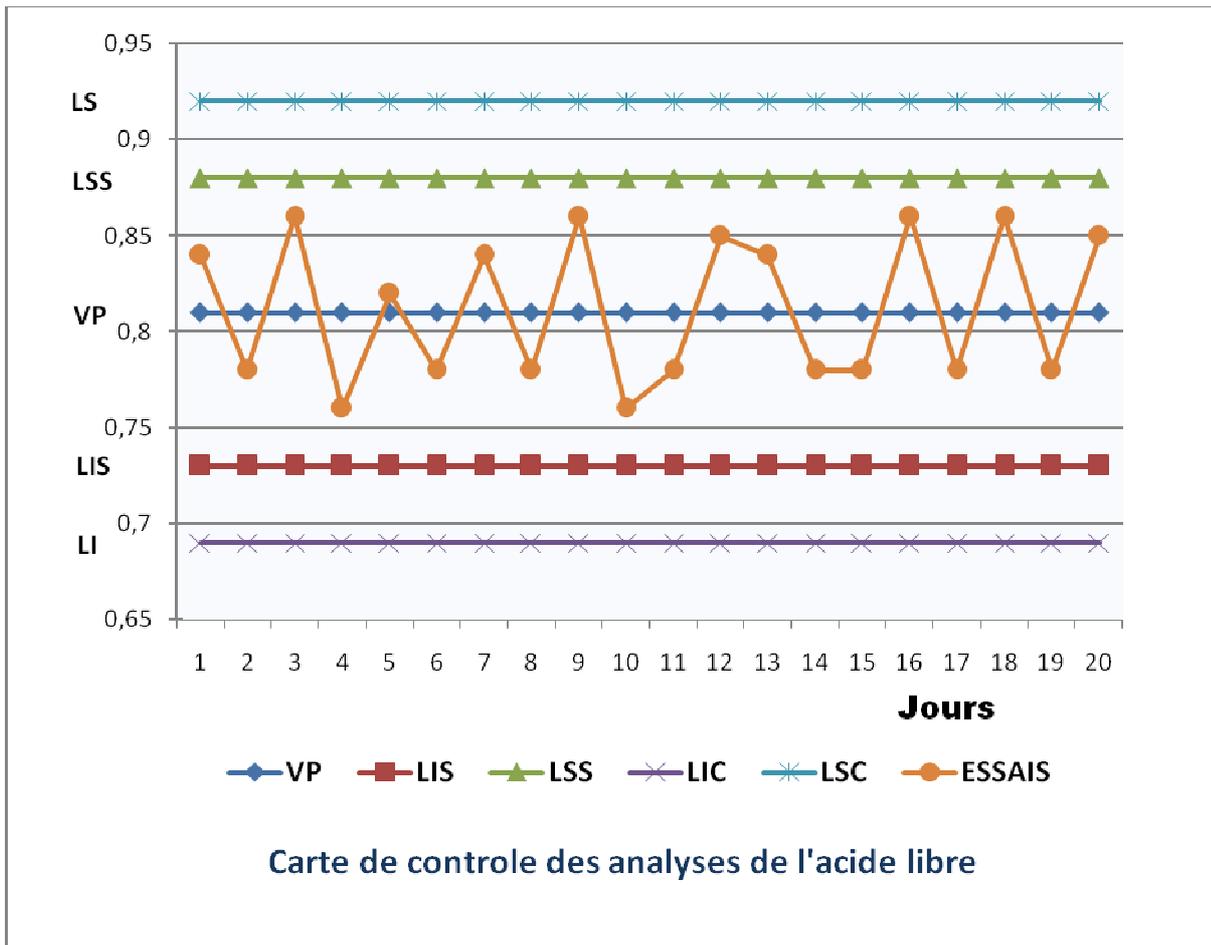


Figure 2 : carte de contrôle des essais de l'analyse de l'acide libre dans les engrais phosphatés par l'acétone

**Interprétation :**

❖ **Points hors contrôle :**

D'après le graph on constate que tous les points sont inclus entre les deux limites de contrôles : absence de points hors limite, ce qui indique que les analyses sont bon.

❖ **Test de série :**

Si on a 5 points consécutifs d'un même coté de la moyenne en augmentation ou en diminution régulière, c'est un signe de phénomène non aléatoires, donc présence des causes spéciales (panne, encrassement...). D'après le graph on remarque une absence de série de 5 points descendants ou ascendants, alors les analyses sont effectuées sans problème.

❖ **Test de périodicité :**

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

On trouve N= 16       $\xrightarrow{N+1=17}$



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

Le nombre de points au-dessus P: 10

$$\left. \begin{array}{l} \text{Le nombre de points au-dessous G:10} \\ \text{Le nombre de points au-dessus P: 10} \end{array} \right\} \text{Donc } N(G, P) = 6$$

D'après La table : test de périodicité (voir Annexe) :

On a  $N(10, 10) = 6 \longrightarrow 1 > N(G, P) \longrightarrow$  positif.

**Interprétation:**

Donc on déduit que la méthode d'analyse d'acide libre par l'acétone dans les engrais phosphatés (TSP) est stable dans des conditions changeantes, en conséquence elle est robuste.

## **6- Conclusion :**

Les résultats obtenus nous permettent de conclure que cette validation est vérifiée en tenant compte des critères suivants :

- ✓ Une limite de détection et de quantification faible ;
- ✓ La justesse de la méthode interne est vérifiée à l'aide d'un essai inter-laboratoires sur le même échantillon **ET :08**, les valeurs trouvées sont incluses dans l'intervalle de confiance calculé ;
- ✓ Une répétabilité et reproductibilité acceptable ;
- ✓ L'interprétation de la carte de contrôle permet de juger que la méthode est stable et par conséquent, elle est robuste.



---

***Chapitre 3 :***  
***Gestion de projet : méthode PERT***



## I-Définition :

Le mot PERT (program évaluation and review technique), signifie en français «technique d'évaluation et d'examen de projets», ou encore « Technique d'élaboration et de mise à jour de programme ». C'est une méthode d'ordonnancement basée sur la théorie des graphes, et visant à optimiser la planification des tâches d'un projet. Elle s'attache surtout à mettre en évidence les liaisons qui existent entre ces différentes tâches et à définir le chemin critique.

## II- les buts de la méthode PERT :

Le but de la méthode PERT est de :

- ✓ Trouver le meilleur enchaînement possible des tâches pour que l'ensemble du projet soit réalisé dans les meilleurs délais ;
- ✓ Identifier les marges existantes sur les tâches (avec une date de début au plus tôt et au plus tard) ;
- ✓ Identifier les tâches critiques afin de leur appliquer une gestion rigoureuse ;
- ✓ Faire une meilleure affectation des ressources ;
- ✓ Etudier les coûts de réalisation de chaque tâche et le coût global du projet ;
- ✓ Optimiser les coûts en rapprochant les tâches qui nécessitent les mêmes ressources;
- ✓ Evaluer la durée optimale de l'ensemble du projet ;
- ✓ Effectuer le suivi du projet afin de détecter le plus tôt possible tout retard et de réagir en apportant des solutions adaptées.

## III- Les conditions préalables à la construction du graphe PER

Avant la construction d'un graphe Pert, il est indispensable de passer par les étapes suivantes :



- 
- Ressortir l'ensemble des tâches ou opérations à réaliser et leur durée ;
  - Analyser et définir précisément les liens d'interdépendance entre les tâches du projet ;
  - Identifier les tâches pouvant être réalisées simultanément ;
  - Identifier les tâches dépendantes (qui ne peuvent commencer que si les tâches précédentes sont entamées ou terminées) ;
  - Passer à la construction du graphe.

#### IV- La construction d'un graphe PERT :

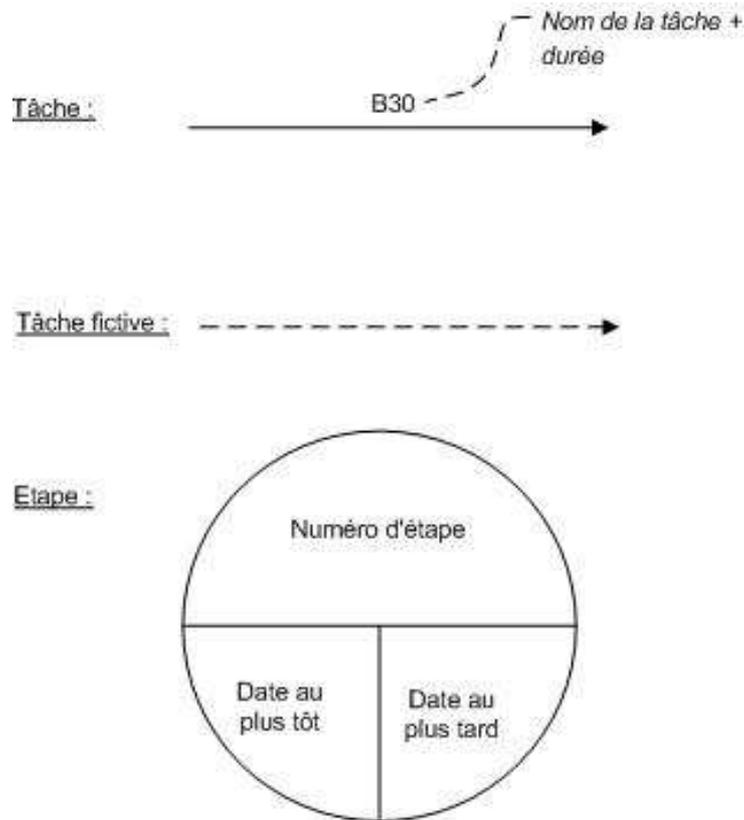
Le graphe PERT est composé de sommets et de tâches (ou opérations) :

- Chaque tâche du graphe est représentée par un arc ;
- Chaque arc porte un code et une durée (durée de réalisation de la tâche) ;
- Chaque sommet porte un numéro, une date au plus tôt et une date au plus tard ;
- Les numéros des sommets représentent l'ordre de succession des étapes du projet ;
- La date au plus tôt d'un sommet représente la date de fin au plus tôt des tâches qui convergent vers ce sommet et la date de début au plus tôt des tâches qui débutent par le même sommet ;
- La date au plus tard d'un sommet représente la date de fin au plus tard des tâches qui convergent vers ce sommet et la date de début au plus tard des tâches qui débutent par le même sommet ;
- Le graphe commence par un sommet de « début » (sommet sans antécédent) et se termine par un sommet de « fin » (sommet sans descendant) ;
- Les dates au plus tôt et au plus tard du sommet de début sont toujours égales à zéro (0) ;
- La date au plus tard du sommet de fin est toujours égale à la date au plus tôt du même sommet ;
- Lorsque qu'une tâche partage un même antécédent avec d'autres tâches, on introduit des « tâches fictives » sur le graphe pour traduire correctement les relations d'antériorité ;
- Les tâches fictives sont de durée nulle et représentées par des arcs en pointillé.

Grace aux calculs des marges des différentes tâches, le graphe Pert permet de déterminer le chemin critique qui conditionne la durée minimale du projet.

#### **Pour construire un graphe PERT, on utilise la méthode des niveaux :**

- ✓ On détermine les tâches sans antécédent (tâches de niveau 1) et on les relie à l'étape de "Début"
- ✓ On identifie ensuite les tâches de niveau 2, ce sont celles dont les antécédents sont exclusivement du niveau 1 et on les place sur le graph ;
- ✓ On continue ainsi pour chaque niveau suivant jusqu'à ce que toutes les tâches aient pu être positionnées.
- ✓ A la fin, on relie les tâches n'ayant pas de descendant à l'étape de "Fin".



Dans la méthode PERT, on calcule deux valeurs pour chaque étape :

**La date au plus tôt** : il s'agit de la date à laquelle la tâche pourra être commencée au plus tôt, en tenant compte du temps nécessaire à l'exécution des tâches précédentes.

**La date au plus tard** : il s'agit de la date à laquelle une tâche doit être terminée à tout prix si l'on ne veut pas retarder l'ensemble du projet.

## V-Exemple d'application :

Pour planifier la durée à chaque agent de laboratoire qui fait les analyses de phosphate, pour le poste phosphate il y a deux agents effectuant des analyses différents :

### **A. Agent 1 :**

Nombre d'échantillons à analyser : 6 échantillons phosphate naturel + 6 échantillons acide phosphorique.

#### **a. Etablir la liste des tâches :**

Cette étape consiste à :

- Donner la liste exhaustive des tâches à exécuter.



- Evaluer la durée des tâches et déterminer les ressources nécessaires pour les accomplir.
- Codifier les tâches pour faciliter la construction du réseau (A, B, C, D,...)

D'après le suivi de l'agent 1 on a obtenu les tâches suivantes avec les durées de son réalisation :

**Table 7 : Table récapitulatif des tâches effectuées et la durée de chaque tâche (Agent 1)**

Tâches	Cl <sup>-</sup>	Cd (P)	Cd (ACP)	Durée (min)
A. Préparation du poste	30 min			30
B. Pesage	6*1 min	6*1 min	6*1 min	18
C. Mise en solution		20 min	20 min	40
D. Refroidissement		30 min		30
E. Transvasement		6*2 min	6*2 min	24
F. Ajout des réactifs	6*2 min			12
G. Agitation	60			60
H. Filtration	6*4 min			24
I. Titration	6*4 min			24
J. Calcul + Instruction document Qualité	45 min			45
<b>Durée totale en heure (h)</b>				<b>5,12</b>

**Observations:**

**Préparation du poste:** Vérification (Echantillons, N° d'enregistrement, Séchage et rinçage du matériel)

**Pesage:** Peser une prise d'essai

**Mise en solution + Refroidissement:** Introduire la prise d'essai dans un becher, mouiller avec de l'eau distillée, ajouter un acide fort concentré, couvrir avec un verre montre et chauffer sur une plaque chauffante jusqu'à disparition des fumées blanches et clarification de la solution

**Transvasement:** Transvasement quantitativement dans une fiole jaugée, ajuster au trait de jauge

**Agitation:** Homogénéiser

**Filtration:** Filtrer sur un papier filtre plissé sec

**Titration:** Dosage Chlorure



**Calcul + Instruction document Qualité:** Effectuer le calcul des concentrations, remplissage (fiche de paillasse, carte de contrôle)

**b. Déterminer les conditions d'antériorité :**

En répondant aux questions suivantes :

- Quelle(s) tâche(s) doit être terminée immédiatement avant qu'une autre ne commence ?
- Quelle tâche doit suivre une tâche déterminée ?

On obtient le tableau des précédences à respecter lors de la planification des travaux ainsi qu'une estimation de la durée de chacune des tâches.

**Table 8 : Table des précédences ( Agent 1)**

Taches	Précédences	Durée [minutes]
A	-	30
B	A	18
C	B	40
D	C	30
E	D	24
F	B	12
G	F	60
H	G	24
I	H	24
J	I, E	45

**c. Tracer le réseau PERT :**

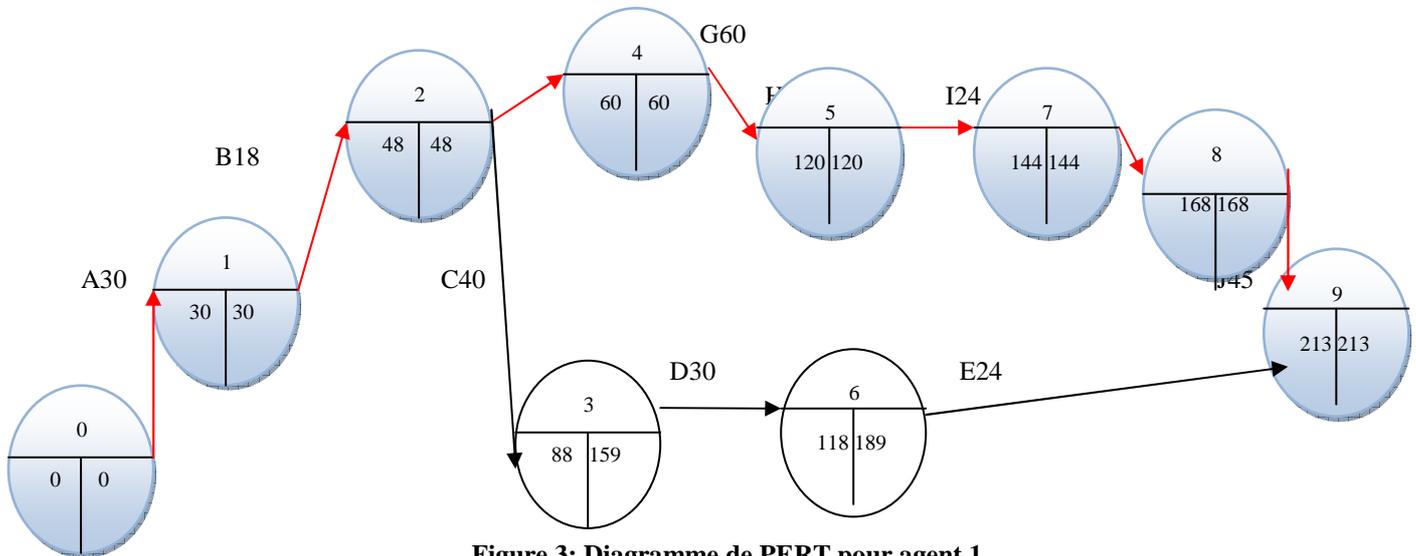
Un réseau est constitué par des étapes et des tâches (A, B, C, D).

Le code de présentation est le suivant :

- On symbolise une étape par un cercle (le commencement ou la fin d'une tâche).
- Un arc fléché pour signifier la tâche (on écrit le code de la tâche et sa durée).



**Diagramme PERT :**



**Figure 3: Diagramme de PERT pour agent 1**

**d. Déterminer le chemin critique :**

Déterminer le chemin critique c'est faire apparaître sur le réseau le chemin qui, formé par la succession des différentes tâches, nous donne le temps le plus long. Il est appelé critique car tout retard pris sur l'une des tâches de ce chemin entraîne du retard dans l'achèvement du projet. On part du point terminal et on repère toutes les étapes qui satisfont l'égalité suivante :  $date\ au + t\hat{o}t\ j - date\ au + t\hat{o}t\ i - durée\ i,j = 0$ .

**e. Interprétation :**

D'après le graphe de PERT on constate qu'on a réduit le temps de 5,12 heures à 3,55 heures.  
Donc on a gagné 1,57 heure.

**B. Agent 2 :**

Nombre d'échantillons à analyser : 5 échantillons phosphate naturel +1 témoin.



a. Etablir la liste des tâches :

D'après le suivi de l'agent 2 on a obtenu les taches suivantes avec les durés de son réalisation :

Table 9 : Table récapitulatif des tâches effectuées et la durée de chaque tâche (Agent 2)

Taches	SiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	MgO	CaO	Durée(min)
A. Préparation du poste	30 min				30
B. Pesage	2*5*1 min	2*6*1 min			22
C. Mise en solution	60 min	20 min			80
D. Transvasement		6*2 min			12
E. Agitation		6*2 min			12
F. Pipetage		6*2 min	6*2 min	2*2 min	28
G. Ajout des réactifs	5*1 min	6*1 min	6*1 min	2*1 min	19
H. Ebullition				10 min	10
I. Bain marie				120 min	120
J. Ajout des réactifs+ébullition				12 min	12
K. Précipitation		30 min			30
L. Filtration de SiO <sub>2</sub>	5*3 min				15
M. Lavage	5*4 min				20
N. Filtration de P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>		6*3 min			18
O. Calcination	60 min	45 min			105
P. Refroidissement	30 min	15 min		15 min	60
Q. Titration				2*3 min	6
R. Pesage 2	5*1 min	6*1 min			11
S. Calcul + Instruction document Qualité	45 min				45
Durée totale en heure (h)					10,58

b. Déterminer les conditions d'antériorité :

On obtient le tableau des précédences à respecter lors de la planification des travaux ainsi qu'une estimation de la durée de chacune des tâches.

Table 10 : Table des précédences ( Agent 2)

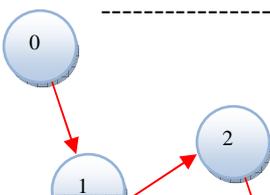
Taches	Précédences	Durée [minutes]
--------	-------------	-----------------



A	-	30
B	A	22
C	B	80
D	C	12
E	D	12
F	E	28
G	F	19
H	G	10
I	H	120
J	I	12
K	G	30
L	G	15
M	L	20
N	K	18
O	M, N	105
P	O	60
Q	J	6
R	P	11
S	R	45

**c. Tracer le réseau PERT :**

***Diagramme PERT***



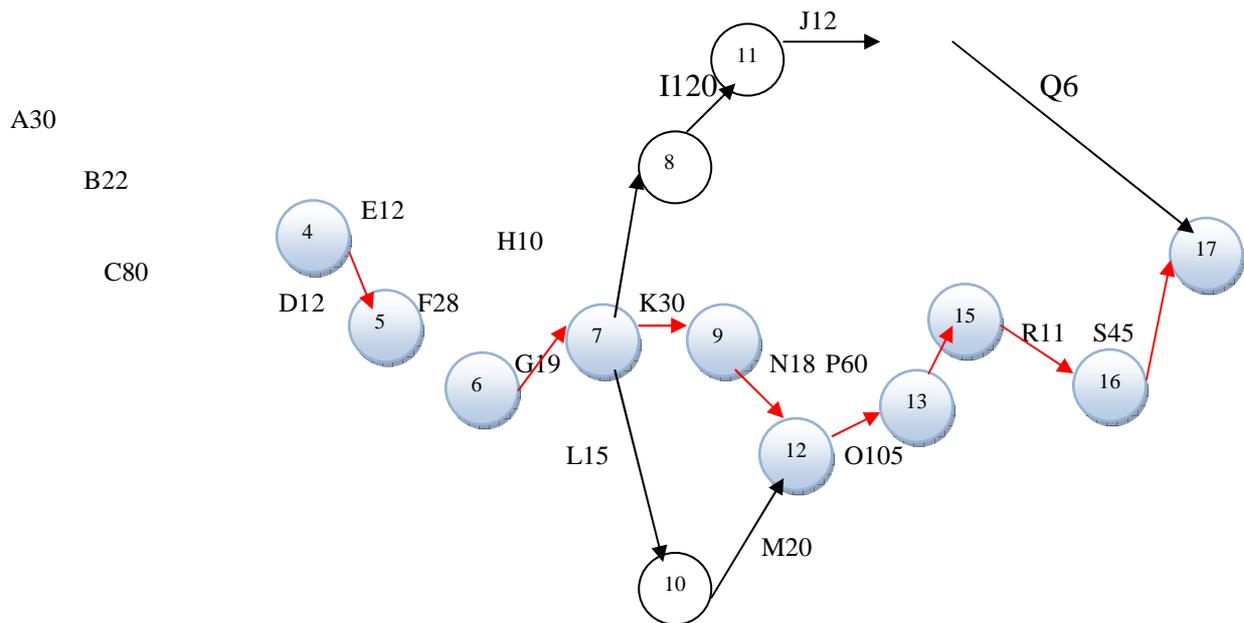


Figure 4: Diagramme de PERT pour agent 2

**d. Interprétation :**

D'après le graphe de PERT on constate qu'on a réduit le temps de 10,58 heures à 7,67 heures.

Donc on a gagné 2,91 heures.

**e. Difficultés rencontrés au laboratoire :**

Entre ces deux agents on remarque qu'il ya une mal répartition des taches, mais, vu les difficultés que peut rencontrer l'agent de laboratoire citant :

- Insuffisance de balance;
- Organisation du matériel de laboratoire ;
- Un effectif du personnel de laboratoire un peu élevés...

Ca explique les retards que peut effectuer l'agent durant son travaille, mais n'empêche pas que la méthode PERT peut optimiser la planification des tâches.





## *Conclusion*

Ma période de stage au sein du service PCS/CP/L m'a été très rentable et bénéfique dans la mesure où elle m'a permis de confronter le monde de travail, d'avoir de nouvelles connaissances au niveau de la validation des méthodes d'analyse. Ainsi, elle m'a permis aussi d'apprendre comment faut-il se servir de la théorie acquise au long des années de formation.



Les résultats de cette étude sur la mise au point d'une méthode d'analyse de l'acide libre dans les engrais phosphatés nous a permis de conclure en sa validation.

- ✓ La justesse de la méthode interne **ME-L-5.4-AL-02-00-01** (analyse de l'acide libre par l'acétone dans les engrais phosphatés TSP) est vérifiée à l'aide d'un essai inter-laboratoire, les valeurs trouvées sont incluses dans le domaine de tolérance autorisé.
- ✓ Des essais de répétabilité et de reproductibilité sur l'échantillon des engrais phosphatés TSP sont inclus dans les limites de répétabilité et de reproductibilité, et ont tous donné des coefficients de variations inférieurs à 5%.
- ✓ L'interprétation de la carte de contrôle a permis de juger que la méthode est stable et par conséquent, elle est robuste.

En fin, on peut dire que la méthode interne de code **ME-L-5.4-AL-02-00-01** appliquée au laboratoire PCS/CP/L est apte pour effectuer l'analyse de l'acide libre par l'acétone dans les engrais phosphatés (TSP).

De même, la méthode PERT est efficace pour optimiser la planification des tâches d'un projet. Elle consiste à mettre en ordre plusieurs tâches qui grâce à leur dépendance et à leur chronologie concourent toutes à l'obtention d'un produit fini de qualité.