



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

# TACCQ

## PROJET DE FIN D'ETUDES

**Validation de deux méthodes d'analyse Dosage d'Aluminium par  
Absorption Atomique Dosage de BPL par Auto-analyseur  
(Technicon)**

**Présenté par :**

- ◆ Wafae Tanghort

**Encadré par :**

- ◆ Mme. Bouchra Al Asman (OCP)
- ◆ Pr. El Houssine Alilou (FST)

**Soutenu Le 17 Juin 2011 devant le jury composé de :**

- ◆ Pr. Mohamed El Asri
- ◆ Pr. El Houssine Alilou
- ◆ Pr. Hanane Touzani

**Stage effectué à l'OCP de Khouribga**

# Année Universitaire 2010 / 2011

# Remerciement

Je tiens à présenter mes sincères remerciements à la direction du groupe OCP pour sa sensibilisation vis-à-vis des étudiants, en leurs accordant des stages.

Mes remerciements s'adressent également à Mr.Boumenjel, le Chef du laboratoire UZ qui m'a fait l'honneur en me proposant ce sujet, et à Mme.B.Al Asman, Responsable technique pour son encadrement et ses pertinents conseils.

Que tous les agents du laboratoire UZ trouvent ici. L'expression de mes vifs remerciements pour l'assistance technique qu'ils m'ont fournie.

L'expression de mon profond respect à Mon encadrant le professeur Mr El Houssin Alilou pour son suivi rigoureux de ce travail.

Ainsi mes gratitudes aux membres de jury Mr.El Asri et Mme Touzani, pour l'honneur qu'ils m'ont accordé, en acceptant de présider et juger mon projet de fin d'étude.

En fin, un grand merci à tous ceux qui de près ou de loin ont contribué à la réalisation du présent rapport.

# Sommaire

<i>Introduction</i> .....	
.....	4
<u><i>Première partie</i></u>	
<i>Présentation du groupe Office Chérifien de Phosphate</i>	

I.	Historique.....	6
II.	Rôle et activité.....	6
IV.	Personnel de l'OCP.....	7
V.	Pôle minière de Khouribga.....	7

### *Présentation du laboratoire de contrôle qualité UZ*

I.	Introduction.....	8
II.	Description du laboratoire.....	8
III.	Activités du laboratoire.....	10
III.1.	Préparation des échantillons.....	10
III.2.	Analyses chimiques.....	12

### *Validation des méthodes d'analyse*

I.	Définition de la validation.....	15
II.	Intérêt et démarche de la validation dans un laboratoire d'analyse.....	15
III.	Les types de la validation.....	15
IV.	Les critères de la validation.....	16
IV.1.	Domaine d'application de la méthode.....	16
IV.2.	Linéarité.....	16
IV.3.	Sensibilité.....	16

IV.4.Limite de détection.....	16	de
IV.5.Limite de quantification.....	16	de
IV.6.Justesse.....	16	
IV.7.Fidélité.....	17	
IV.8.Sélectivité.....	17	
V. Importance des essais inter-laboratoires dans la validation.....	17	
VI. statistiques.....	18	Outils
VII. Carte de contrôle de mesures.....	19	de

## Deuxième partie

### *A-Dosage de l'Aluminium par Spectrométrie d'Absorption Atomique SAA*

I. Description de la méthode.....	21	
I.1.Principe.....	21	
I.2.Réactifs.....	21	
I.3.Appareillage.....	21	
I.4.Mode opératoire.....	21	
I.5.Principe du Spectrophotomètre d'Absorption Atomique.....	23	
I.6.Etablissement de La courbe d'étalonnage.....	25	
I.7.Expression des résultats.....	25	
II. Etude des critères de validité de la méthode.....	26	
II.1.Domaine d'application.....	2	

II.2.Linéarité.....	26
II.3.Sensibilité.....	26
II.4.Limite de détection et limite de quantification.....	26
II.5.Fidélité.....	27
II.6.Justesse.....	28
II.7.Sélectivité.....	29
III. Approche de la Validation inter-laboratoire.....	29
IV. Carte de contrôle de mesures.....	30

### *B-Dosage du phosphate tricalcique par l'Auto-analyseur (Technicon)*

I. Description de la méthode.....	32
I.1.Principe.....	32
I.2.Réactifs.....	32
I.3.Appareillage.....	32
I.4.Mode opératoire.....	33
I.5.Principe de l'Auto-analyseur (Technicon).....	35
I.6.Etablissement de La courbe d'étalonnage.....	36
I.7.Expression des résultats.....	36
II. Etude des critères de validité de la méthode.....	37
II.1.Domaine d'application.....	37
II.2.Linéarité.....	37
II.3.Sensibilité.....	37
II.4.Limite de détection et limite de quantification.....	37

II.5.Fidélité.....	37
II.6.Justesse.....	39
II.7.Sélectivité.....	39
III. Approche de la Validation inter-laboratoire.....	40
IV. Carte de contrôle de mesures.....	41

## *Conclusion*

.....43

## *Liste des figures :*

Figure 1 : Schéma du laboratoire.....	9
Figure 2 : Schéma de Préparation des échantillons humides et secs.....	11
Figure 3 : Représentation de la fidélité et de la justesse sous forme de cible.....	17
Figure 4 : Schéma d’Absorption Atomique.....	23
Figure 5 : Courbe d’étalonnage pour l’Aluminium.....	25
Figure 6 : Représentation graphique des résultats trouvés pour Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	28
Figure 7 : Carte de contrôle du dosage d’Aluminium au mois Mai.....	31
Figure 8 : Schéma de l’appareille Auto-analyseur.....	35
Figure 9 : Courbe d’étalonnage pour le BPL.....	36
Figure 10 : Représentation graphique des résultats trouvés pour le BPL.....	39
Figure 11 : Carte de contrôle du procédé d’analyse de BPL pendant le mois Mai.....	42

## *Liste des tableaux :*

Tableau 1 : Codification des qualités sources.....	12
Tableau 2 : Conditions d’analyse des 6 éléments traces.....	14
Tableau 3 : Gamme d’étalonnage pour l’Aluminium.....	22
Tableau 4 : Résultats de l’essai à blanc de l’Aluminium.....	26

Tableau 5 : Résultats de répétabilité pour Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	27
Tableau 6 : Résultats de reproductibilité pour Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	28
Tableau 7 : Teneurs en Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> dans l'EC données par différents laboratoires de l'OCP.....	29
Tableau 8 : Mesures quotidiennes du % Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> dans l'EC.....	30
Tableau 9 : Gamme d'étalonnage pour BPL.....	33
Tableau 10 : Résultats du témoin T20% de BPL.....	37
Tableau 11 : Résultats de répétabilité pour le BPL.....	38
Tableau 12 : Résultats de reproductibilité pour le BPL.....	38
Tableau 13 : Teneurs en BPL dans l'EC données par les laboratoires de l'OCP.....	40
Tableau 14 : Mesures quotidiennes de la teneur de l'EC en BPL.....	41

# Introduction

Le stage de formation est le plus solide lien qui peut exister entre les études théoriques et leurs applications dans la pratique.

Dans cet esprit vient mon stage au sein de l'OCP, qui a duré 6 semaines et qui était une occasion pour mieux se familiariser avec le monde du travail et une bonne opportunité pour appliquer ce que j'ai acquis à la faculté.

Pour cette occasion on m'a proposé comme sujet de stage de faire une étude de deux méthodes d'analyse qui sont les plus utilisées par le laboratoire en vue d'évaluer leur validité.

Le présent rapport va présenter une aperçue générale sur le groupe OCP ainsi que le lieu du stage le laboratoire de contrôle qualité de (Oued Zem) UZ, puis va traiter en détail l'étude qui a été faite sur les deux méthodes d'analyse.

# *Première partie :* *Théorique*

# Présentation du groupe Office Chérifien de Phosphate

## **I. Historique :**

### **I.1. Création :**

Créé par le dahir du statut de 7 Août 1920, l'OCP devient le monopole de la recherche, de l'exploitation, de la valorisation, et de la commercialisation du phosphate et de ses dérivés.

C'est en Février 1912 qu'on a découvert les premiers gisements dans la zone de Khouribga et plus précisément dans la région d'Ouled Abdoun. Mais l'exploitation effective n'a commencé qu'en Février 1921, dans la région d'Oued Zem. Ce n'est qu'en 30 juin 1921 que le premier train sur voie large a été chargé est dirigé vers le port de Casablanca.

Depuis lors l'OCP n'a cessé de grandir, se moderniser et se développer continuellement pour s'affirmer comme le leader du marché mondial des phosphates.

### **I.2. Statut juridique :**

Le groupe OCP est une entreprise d'état assimilée au privé pour exercer ses activités industrielles et commerciales avec plus de liberté. Il est inscrit au registre de commerce et soumis sur le plan fiscal aux mêmes obligations que n'importe quelle entreprise privée, et chaque année, l'OCP participe dans le budget de l'état par versement de ses dividendes.

## **II. Rôle et activités :**

Le rôle de l'OCP est de gérer les réserves du pays en matière de phosphate selon des étapes et des opérations bien précises :

- **Extraction :**

C'est la première opération qui se fait en découverte (Ciel ouvert). Elle consiste à enlever le phosphate de la terre suivant quatre cycles :

- Forage : Creuser plusieurs trous.

- Sautage : Il s'effectue à l'aide des explosifs afin d'améliorer la fragmentation du terrain et faciliter le décapage.

- Décapage : C'est le procédé qui consiste à enlever les terrains ébranlés par une dragline pour arriver aux tranches phosphatés.

- Défruitage : Il s'agit de récupérer le phosphate mis à nu, et le charger dans des camions.

- **Traitement :**

Cette opération est nécessaire en vue de purifier le phosphate de tout résidu et d'améliorer sa qualité minière, les différents traitements sont :

- Lavage : Il permet l'enrichissement du phosphate de basse teneur (BT) par lavage à l'eau.

- Enrichissement à sec : Il vise le même objectif que le lavage, mais sans utilisation d'eau, il s'agit d'un traitement pneumatique sur le phosphate séché.

- Flottation : Elle permet l'enrichissement du phosphate de très basse teneur (TBT).

- Calcination : Elle permet d'éliminer les matières organiques des phosphates.

- Séchage : Il permet de réduire l'humidité de phosphate à 2%.

- **Transport et commercialisation :**

C'est le transport du phosphate à l'aide des camions et des bandes transporteuse vers les sections de traitement. Une fois le phosphate est traité, il est envoyé par voies ferrées vers les ports de Casa, Safi, El-Jadida pour son exportation vers différents pays.

- **Production et réserves :**

Les réserves probables du Maroc sont estimées à 51,8 milliards de tonnes, ce qui représente 75% des réserves mondiales.

Aujourd'hui, la production annuelle de l'OCP dépasse une trentaine de millions de tonnes, il est classé comme étant :

-Le premier exportateur mondial du phosphate sous toute forme et d'acide phosphorique.

-Le troisième producteur mondial du phosphate après les Etats-Unis et l'ex-URSS.

- **Utilisation :**

L'utilisation principale du phosphate réside essentiellement dans la fabrication industrielle d'engrais phosphatés (90%), une grande partie est destinée à la fabrication de l'acide phosphorique, le reste est utilisé dans d'autres industries chimiques telles que la production de matière plastique, les insecticides, les allumettes, les explosifs et les produits pharmaceutiques.

### **III- Personnel de l'OCP :**

✚ Les hors-cadres : Ce sont les ingénieurs et assimilés.

✚ Les TAMCA : Ce sont les techniciens et les agents de maîtrise et cadre administratif, ils sont classés selon l'échelle, chaque échelle correspond à un groupe et un niveau de rémunération déterminé.

✚ Les O.E : Ce sont les ouvriers et les employés qui sont classés en petite et grande catégories.

### **IV- Le pôle minier de Khouribga :**

Les principaux sites de l'OCP de Khouribga sont les suivants :

- ✓ Unité de traitement de la laverie UD
- ✓ Parc de stockage EL WAFI
- ✓ Complexe de séchage d'Oued Zem COZ
- ✓ Service d'exploitation DAOUI
- ✓ Unités de traitement de BNI-IDIR
- ✓ Service d'exploitation de MERAH EL HARECH
- ✓ Service d'exploitation de SIDI CHENNANE

## *Présentation du laboratoire de contrôle qualité UZ*

### **I-Introduction :**

Les exploitations minières de Khouribga disposent de deux laboratoires pour le contrôle de la qualité du phosphate :

- Le laboratoire de Khouribga construit en 1971 est situé près de l'ancienne usine de séchage de Khouribga.

-Le laboratoire d'Oued-Zem situé près de l'ancienne laverie UZ, il a été opérationnel depuis 1961.

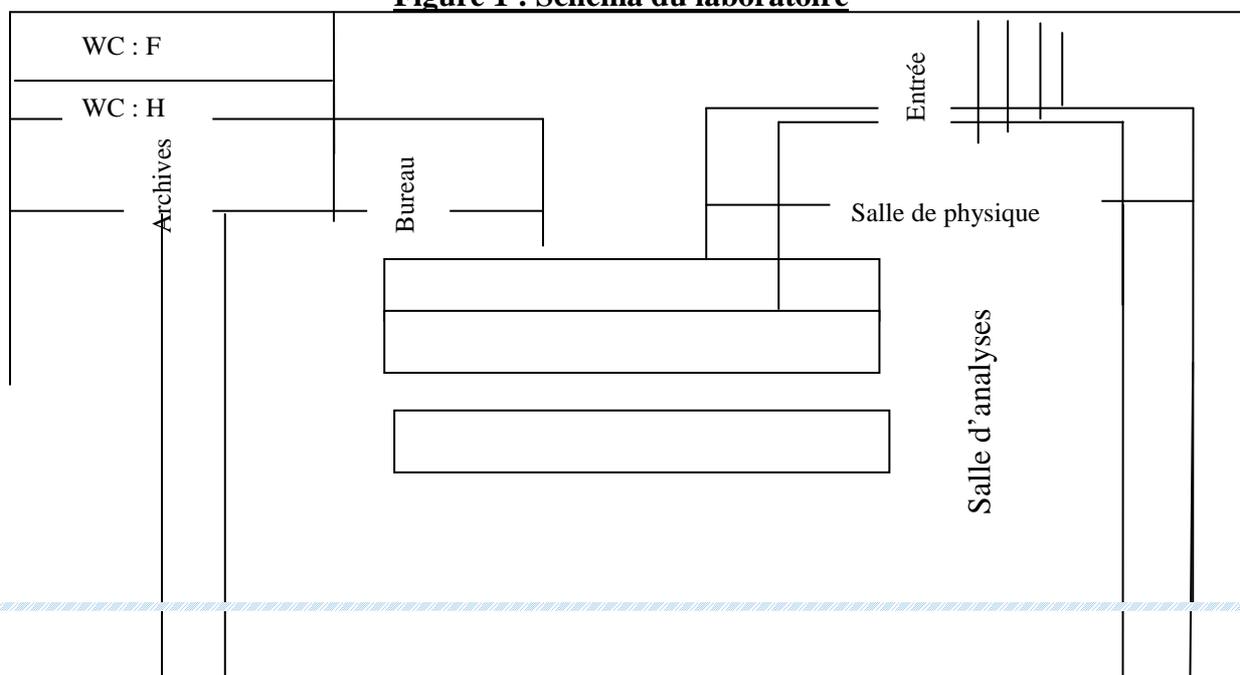
Les deux laboratoires reçoivent les échantillons de toutes les unités de traitement et effectuent le contrôle qualité de tous les produits sur l'ensemble du circuit de production depuis la mine jusqu'au produit fini livré aux clients.

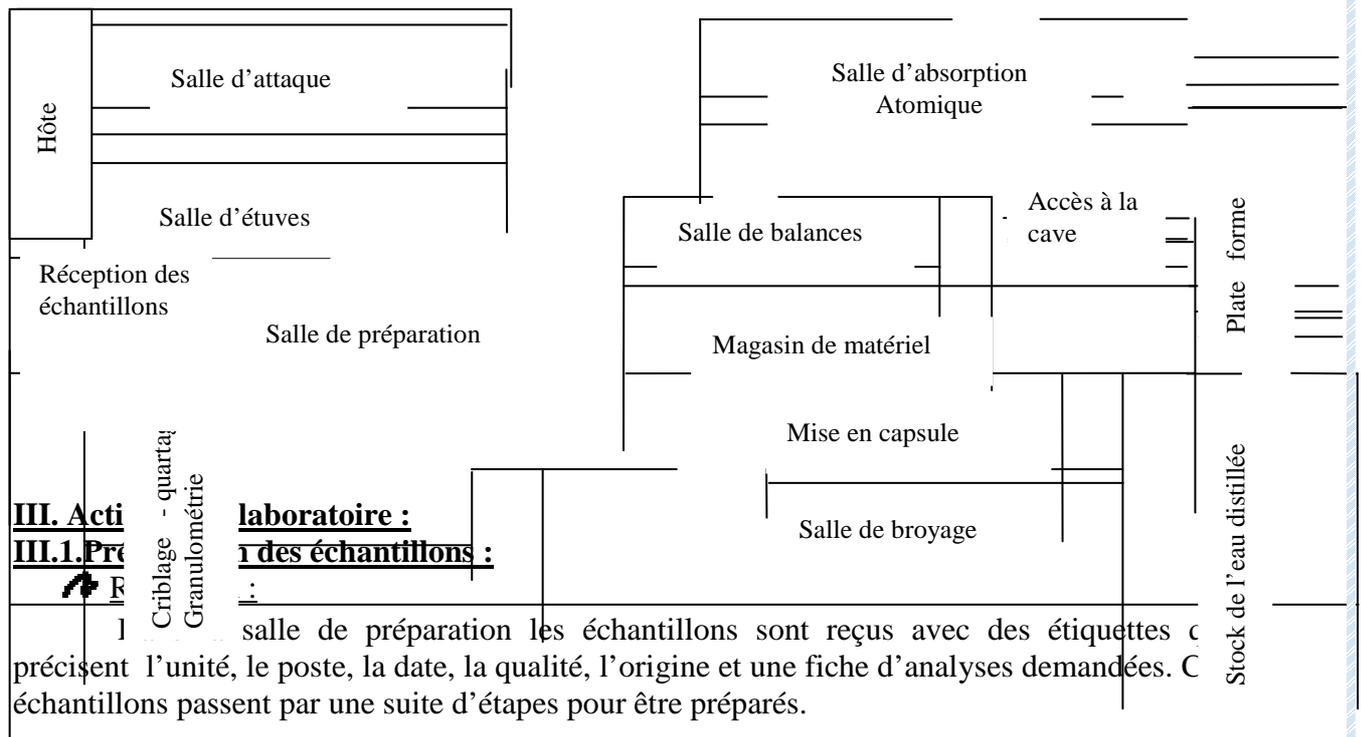
## **II- Description du laboratoire :**

Le laboratoire des analyses chimique d'Oued-Zem UZ, est constitué généralement de 6 salles qui sont principales, une cave et deux magasins.

- Salle de préparation : Au sein de cette salle l'échantillon subit les opérations de quartage, étuvage, broyage, tamisage et la mise en capsules. Elle est équipée d'un diviseur à rifle, une étuve de 105°C, des tamis, des mortiers et un broyeur électrique.
- Salle d'attaque : Où les prises d'essai subissent à une attaque soit avec l'acide chlorhydrique comme ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{SO}_3$ ,  $\text{CO}_2\dots$ ), soit avec l'acide perchlorique comme (BPL,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{K}_2\text{O}\dots$ ).
- Salle d'étuvage : Elle est équipée d'un four à moufle, 2 étuves de 105°C et des dessiccateurs.
- Salle de pesage : Cette salle est consacrée au pesage de la quantité exacte de chaque échantillon selon l'analyse qu'on veut effectuer, elle est équipée de 3 balances de précision, et le matériel courant de pesage (spatules, mains....).
- Salle d'analyses : C'est la salle qui occupe plus d'espace dans le laboratoire c'est là où s'effectuent la plupart des analyses concernant le phosphate, elle contient un potentiomètre, un ionomètre, un pH-mètre, des agitateurs, des plaques chauffantes, des bonbonnes d'eau distillée, et le matériel courant de laboratoire.
- Salle de physique : Ou se trouve l'appareil Auto-Analyseur (Technicon).
- Salle d'Absorption Atomique : Ou s'effectue le dosage des éléments traces.

**Figure 1 : Schéma du laboratoire**





**III. Acti**  
**III.1. Pr**  
**R**

**laboratoire :**  
**des échantillons :**

1. Dans la salle de préparation les échantillons sont reçus avec des étiquettes qui précisent l'unité, le poste, la date, la qualité, l'origine et une fiche d'analyses demandées. Ces échantillons passent par une suite d'étapes pour être préparés.

#### **➤ Criblage :**

Les échantillons humides sont criblés à l'aide d'un crible de 6 mm pour éliminer les grands grains dont la teneur en BPL est faible, les moins de 6 mm subissent au quartage tandis que les plus de 6 mm sont rejetés. En ce qui concerne les échantillons secs, ils sont déjà criblés à 6 mm à l'usine.

#### **➤ Quartage :**

L'opération du quartage est importante car elle permet d'obtenir un échantillon réduit (100 à 200 g), représentatif et homogénéisé à partir de l'échantillon global.

#### **➤ Etuvage :**

L'étuvage est l'opération qui consiste à faire sécher l'échantillon dans une étuve réglée à  $105 \pm 5^\circ\text{C}$  afin d'éliminer l'eau inter granulaire. Cette opération est appliquée sur les deux types d'échantillons humides et secs.

#### **➤ Broyage :**

C'est un broyeur électrique à disque rotatif qui effectue cette opération mécanique afin de transformer l'échantillon en fines particules.

#### **➤ Tamisage :**

Tous les échantillons sont tamisés sur tamis d'ouvertures à  $160 \mu\text{m}$ , le refus est broyé dans un mortier avec un pilon, tamisé et mélangé avec le passant.

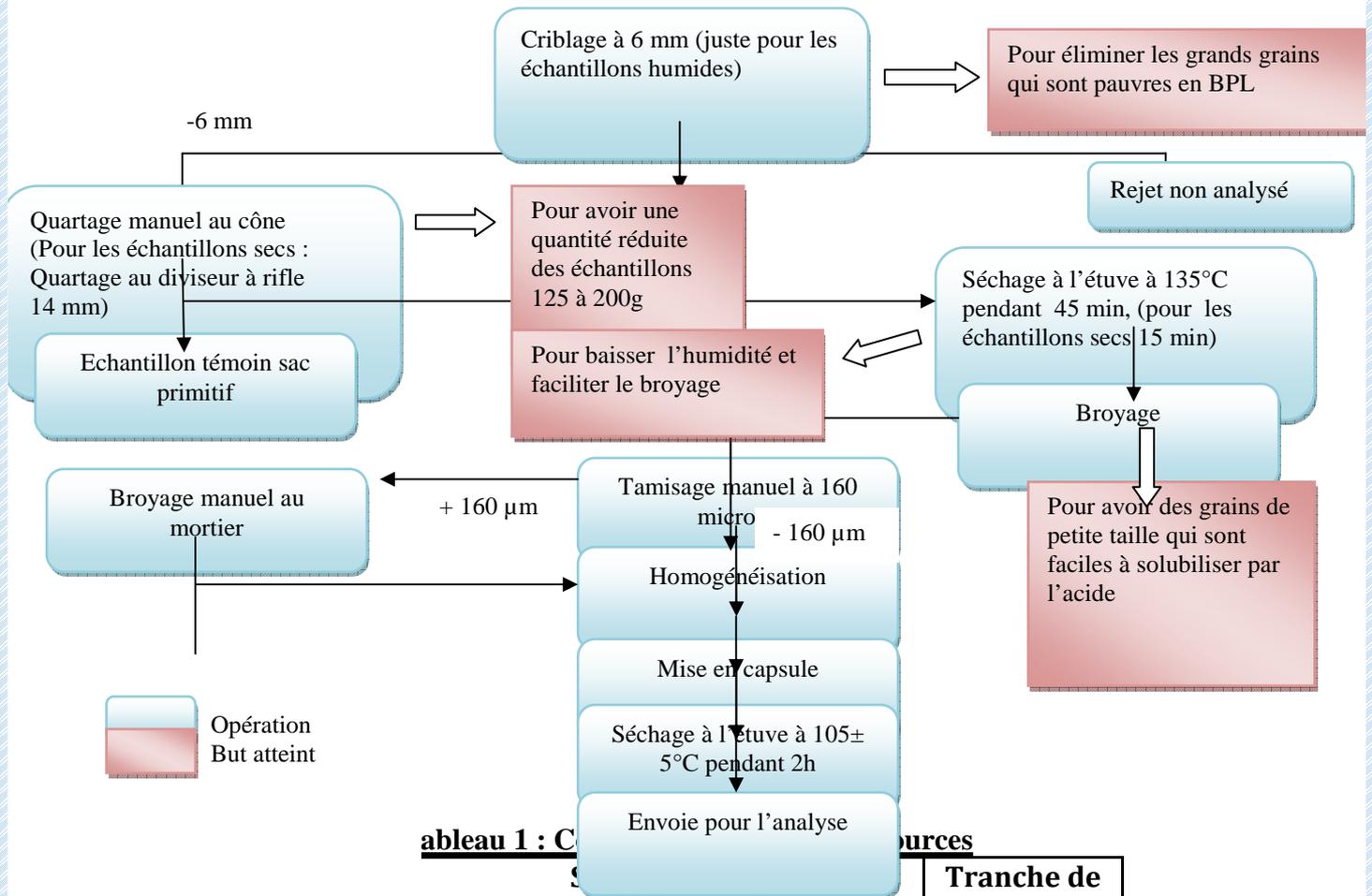
#### **➤ Mise en capsule :**

Une fois les échantillons mis dans des béchers en métal on prend à l'aide d'une spatule une petite quantité pour la mettre dans des capsules, celles-ci sont munies d'une étiquette qui indique le numéro de l'échantillon et son état.

### Étuvage :

Finale­ment, les capsules sont mises dans l'é­tuve à 105°C pendant deux heures pour éliminer l'eau afin d'obtenir un produit sec 100% pour que les chimistes fassent les analyses demandées. L'autre quantité des échantillons est mise dans un sachet en plastique en stockage comme témoin.

**Figure 2 : Schéma de Préparation des échantillons humides et secs :**



**Tableau 1 : Classification des sources**

		Tranche de BPL en (%)
	supérieur haute teneur	>75
	très haute teneur	73 - 75
<b>HTN</b>	Haute teneur normale	71,5 - 73
<b>HTM</b>	Haute teneur moyenne	69,5 - 71,5
<b>MT</b>	Moyen teneur	68 - 69,5
<b>BTR</b>	Basse teneur riche	65 - 68
<b>BTN</b>	Basse teneur normale	63 - 65
<b>BTP</b>	Basse teneur pauvre	61 - 63
<b>TBT</b>	Très basse teneur	56 - 61
		<56
<b>PDZ</b>	Podzolisé	---

**NB : BPL** : Bon Phosphate of Lime (phosphate tricalcique  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ )  
**PDZ** : produit très argileux

### **III.2. Les analyses chimiques :**

#### **III.2.1.Mesure de l'humidité :**

- Principe :

Séchage à l'étuve d'une prise d'essai à  $(105 \pm 2^\circ\text{C})$  pendant 5h et détermination de la perte de masse résultante.

-L'humidité de l'échantillon de phosphate est : 
$$H = \% \text{H}_2\text{O} = (m_0 - m) / m_0 \times 100$$

Avec : m : masse après étuvage m<sub>0</sub> : masse initiale

#### **III.2.2.Analyse de BPL par Auto-analyseur ( Technicon ):**

- Principe :

Mise en solution de l'échantillon par attaque perchlorique. En présence des éléments V (V) et Mo (VI), le phosphate donne en milieu acide un complexe jaune. On opère en milieu acide nitrique pour que la coloration se développe rapidement, cette coloration est mesurée par un spectrophotomètre (Technicon).

#### **III.2.3.Dosage du carbone organique par volumétrie :**

- Principe :

Oxydation du carbone organique dans un excès de  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  à chaud et en milieu sulfurique. Titration avec le bichromate de potassium de l'excès de sel ferreux en présence d'acide phosphorique et de diphenylamine sulfonates de baryum comme indicateur coloré.

#### **III.2.4.Dosage du calcium par complexométrie :**

- Principe :

Mise en solution de l'échantillon par attaque perchlorique. Le calcium est ensuite complexé par l'EGTA (acide éthylène glycol tetraacétique ( $\text{C}_{14}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_{10}$ ) en excès. Cet excès est dosé par une solution de calcium de titre connu. En présence de magnésium qui rend le virage plus visible (la triéthanolamine ( $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{O}_3\text{N}$ ) complexe le fer et le tartrate de sodium ( $\text{Na}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$ ) complexe l'aluminium). L'indicateur utilisé est le « HHSNN » [acide hydrox-2 (hydroxy 2-sulfo 4, naphtylazo 1) naphthoïque] connu aussi sous le nom de réactif de Patton et Reeder.

#### **III.2.5.Dosage de la silice par gravimétrie :**

- Principe :

Dosage gravimétrique basé sur l'insolubilisation de la silice ( $\text{SiO}_2$ ) en milieu acide chlorhydrique (HCl) après complexation du fluor par l'acide borique ( $\text{H}_3\text{BO}_4$ ), filtration du précipité, puis calcination à  $900 \pm 50^\circ\text{C}$ .

#### **III.2.6.Dosage de sulfate par gravimétrie :**

- Principe :

Dosage gravimétrique basé sur la solubilisation des sulfates par attaque à l'acide chlorhydrique, filtration.

Précipitation des sulfates du filtrat sous forme de  $\text{BaSO}_4$  par  $\text{BaCl}_2$ , filtration du précipité, calcination à  $1000^\circ\text{C}$ .

#### **III.2.7.Dosage des chlorures par titrage potentiométrique :**

- Principe :

Extraction des ions chlorures par digestion à l'acide nitrique ( $\text{H}_2\text{NO}_3$ ) et titrage potentiométrique par ajout d'une solution de nitrate d'argent ( $\text{AgNO}_3$ ).

### **III.2.8. Dosage du fluor par électrode spécifique (Ionomètre):**

- Principe :

Mise en solution de l'échantillon par attaque nitrique. Dosage de la teneur en fluor par électrode spécifique au fluor au moyen d'un ionomètre en utilisant le citrate de sodium ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7, 2\text{H}_2\text{O}$ ) comme solution tampon.

### **III.2.9. Dosage de l'anhydride carbonique par Calcimètre de Bernard :**

- Principe :

Attaque du phosphate par l'acide chlorhydrique en récipient fermé et mesure du volume gazeux en  $\text{CO}_2$  dégagé à l'aide d'un Calcimètre de Bernard. Pour exprimer cette teneur de  $\text{CO}_2$  en pourcentage, on tient compte de la température et de la pression.

### **III.2.10. Dosage des éléments traces par Spectrophotométrie d'absorption atomique (SAA) :**

Mise en solution de l'échantillon par attaque perchlorique. Mesure de la teneur en éléments suivants à l'aide d'un spectrophotomètre d'absorption atomique dans des conditions définies :

**Tableau 2 : Conditions d'analyse des 6 éléments traces**

Eléments	Lampe à cathode creuse	Intensité de la lampe	Fente de la lampe	Longueur d'onde	Flamme
$\text{Al}_2\text{O}_3$	d'Aluminium	4 mA	0,5 nm	309,3 nm	Acétylène-protoxyde d'azote
$\text{MgO}$	de Magnésium	10 mA	0,5 nm	285,2 nm	Air-acétylène
$\text{Na}_2\text{O}$	de Sodium	5 mA	0,5 nm	589,0 nm	Air-acétylène
$\text{K}_2\text{O}$	de Potassium	5 mA	0,5 nm	766,5 nm	Air-acétylène
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	de Fer	de 5 mA à 10 mA	0,2 nm	248,3 nm	Acétylène-protoxyde d'azote
$\text{Cd}$	de Cadmium	3,5 mA	0,5 nm	228,8 nm	Air-acétylène

# *La validation des méthodes d'analyse*

## **I. Définition de La validation :**

Selon la Norme Afnor V03-100 le processus de la validation est défini comme :  
« *L'action de confirmer par examen et apport de preuves tangibles obtenues par des études statistiques intra et/ou inter laboratoires que les exigences particulières pour un usage spécifique prévu de la méthode d'analyse sont satisfaites* ».

## **II. Intérêt et démarche de la validation dans un laboratoire d'analyse :**

La validation d'une méthode d'analyse fait partie des exigences essentielles du système d'assurance qualité dans le domaine de la chimie analytique.

Il convient d'employer l'une ou une combinaison des techniques suivantes pour déterminer la performance d'une méthode:

- Étalonnage à l'aide d'étalons de référence ou de matériaux de référence;
- Comparaison des résultats obtenus avec d'autres méthodes;
- Comparaison entre laboratoires;
- Évaluation systématique des facteurs influençant le résultat;
- Évaluation de l'incertitude des résultats sur la base d'une connaissance scientifique des principes théoriques de la méthode et d'une expérience pratique.
- Évaluation des critères de performance de la méthode.

Concrètement, la validation doit se solder par la préparation d'un dossier qui contiendra deux types d'information :

- ▶ Une description écrite des moyens (appareils et réactifs) et du mode opératoire à mettre en œuvre pour appliquer la méthode d'analyse.
- ▶ Des résultats numériques d'un ensemble d'expériences et de calculs statistiques qui serviront à établir que ces moyens et ce mode opératoire sont efficaces.

## **III. Les types de la validation :**

Ils existent deux types de validation :

- ▶ **Validation intra-laboratoire** : elle est universelle et obligatoire pour toutes les méthodes.
- ▶ **Validation inter-laboratoire** : elle n'intéresse que les méthodes qui seront utilisées par plusieurs laboratoires.

#### **IV. Les critères de la validation :**

Les critères de la validation d'une méthode sont :  
Domaine d'application - linéarité - sensibilité - limite de détection - limite de quantification - justesse - fidélité - sélectivité.

##### **IV.1. Domaine d'application de la méthode :**

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

##### *IV.2. Linéarité :*

Capacité d'une méthode d'analyse, à l'intérieur d'un certain intervalle, à fournir une réponse instrumentale ou des résultats proportionnels à la quantité en analyte à doser dans

Les limites de linéarité sont les limites expérimentales de concentrations entre lesquelles un modèle d'étalonnage linéaire peut être appliqué avec un niveau de confiance.

##### **IV.3. Sensibilité :**

La sensibilité de la méthode est la plus faible variation de la concentration en composé analysé qui peut être détectée. Dans un intervalle de linéarité, c'est le rapport de la variation de la réponse instrumentale sur la variation correspondante de la concentration en l'élément à doser.

$$S = (\Delta A) / (\Delta C)$$

##### **IV.4. Limite de détection :**

Plus petite concentration ou teneur de l'analyte pouvant être détectée à l'aide d'une méthode d'analyse avec une fiabilité définie. Elle est équivalente à 3 fois l'écart type S calculé à partir d'au moins 10 mesures effectuées sur des solutions témoins ou des étalons ayant une concentration aussi près que possible de la limite de détection.

##### **IV.5. Limite de quantification :**

Concentration minimale qui peut être quantifiée à l'aide d'une méthode d'analyse avec une fiabilité définie. Elle est équivalente à 10 fois l'écart type S calculé à partir d'au moins 10 mesures effectuées sur des solutions témoins ou des étalons ayant une concentration aussi près que possible de la limite de détection.

##### **IV.6. Fidélité :**

C'est l'aptitude d'une méthode de donner toujours le même résultat ou des résultats voisins si on la répète sur le même échantillon.

###### **❖ La répétabilité :**

Fidélité sous des conditions de répétabilité (même méthode, même laboratoire, même opérateur, même équipement et pendant un court intervalle de temps).

###### **❖ La reproductibilité :**

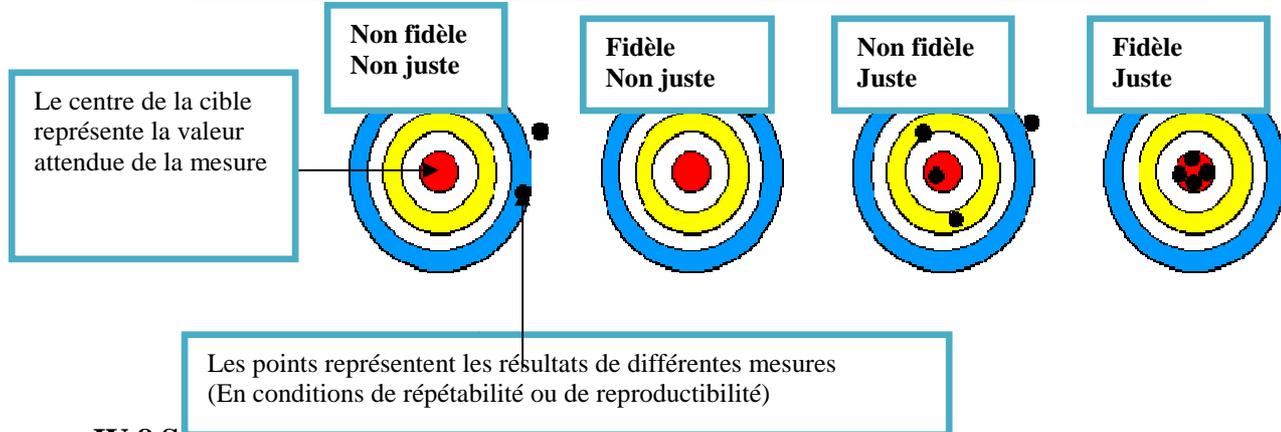
Fidélité sous des conditions de reproductibilité (même méthode dans différents laboratoires, avec différents opérateurs et utilisant des équipements différents).

**NB :** Selon les textes de référence, les conditions de reproductibilité ne sont définies de la même façon. On admet donc que lorsqu'une condition de travail est différente (opérateur, jour, matériel...) on se trouve en conditions de reproductibilité.

#### IV.7. Justesse :

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

**Figure 3 : Représentation de la fidélité et de la justesse sous forme de cible**



#### IV.8. Sélectivité :

C'est la capacité d'une méthode d'analyse à différencier et quantifier l'analyte cible en présence d'interférents dans l'échantillon.

#### V. Importance des Essais inter-laboratoires dans la validation

Lorsque toutes les mesures nécessaires ont été prises dans un laboratoire pour poser les fondations d'un bon contrôle de qualité, il doit alors démontrer la justesse de ces mesures en participant à des essais inter-laboratoires.

##### **Objectifs des essais inter-laboratoires:**

- détecter des sources d'erreurs dans une méthode usuelle, et évaluer sa performance en pratique
- mesurer la qualité d'un laboratoire ou d'une partie de laboratoire (par exemple audits pour les laboratoires accrédités).
- Améliorer la qualité d'un laboratoire en collaboration avec d'autres laboratoires en un processus d'apprentissage mutuel.
- Certifier des matériaux de référence pour leurs teneurs en diverses substances.

#### VI. Outils statistiques :

Deux bonnes questions sont toujours posées par les analystes :

Quel degré de précision doit-on exiger ? De quelle façon on doit traiter les données pour avoir la confiance dans le résultat trouvé ?

La réponse à ces deux questions se trouve dans l'utilisation des statistiques qui traitent les données d'une série de mesures.

##### • La moyenne

Dans le cas où une analyse sur un échantillon est répétée un certain nombre de fois (n fois), la valeur moyenne de ces mesures est un nombre important. Elle se calcule en divisant la somme des valeurs trouvées sur le nombre d'essais.

$$m = \sum X_i/n$$

##### • L'étendue

C'est la différence entre la valeur maximale et la valeur minimale des résultats de mesure :

$$\mathbf{R = X \max - X \min}$$

- **L'écart type :**

La mesure de la dispersion des valeurs autour de la moyenne pour un nombre limité d'échantillons.

L'écart type d'échantillon ( $n < 20$ ) :

$$\mathbf{S = \sigma_{n-1} = [\sum (X_i - m)^2 / (n-1)]^{1/2}}$$

- **Le coefficient de variation CV :**

Le coefficient de variation CV est obtenu en divisant l'écart type par la moyenne et en multipliant par 100.

$$\mathbf{CV = (S / m) \times 100}$$

### **VII. Carte de contrôle de mesures :**

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. Une méthode simple et rapide permet de vérifier si un procédé est sous contrôle statistique, elle consiste à reproduire ce qu'on appelle carte de contrôle.

La carte de contrôle est une méthode graphique qui permet de visualiser la progression d'un processus pendant une longue période, elle définit des limites de contrôle à l'intérieur desquelles doivent être situées les mesures, ces limites jouent un rôle d'alerte en cas d'anomalie dans le système.

# Deuxième partie :

*Validation de deux méthodes d'analyse*

*A-Dosage d'Aluminium par SAA*

*B-Dosage de BPL par (Technicon)*

## *A-Dosage de l'Aluminium par Spectrométrie d'Absorption Atomique (SAA)*

### **I. Description de la méthode :**

#### **I.1.Principe :**

Le principe du dosage de l'Aluminium par Spectrométrie d'Absorption Atomique (SAA) consiste en : Mise en solution de l'échantillon par attaque perchlorique. Puis une mesure de la teneur en Al dans une flamme acétylène-protoxyde d'azote à une longueur d'onde  $\lambda=309,3$  nm en présence d'un tampon spectrale (nitrate de lanthane).

#### **I.2.Réactifs :**

- \* Nitrate de lanthane :  $\text{La}(\text{NO}_3)_3, 6\text{H}_2\text{O}$ , solution à (50 g/l) (tampon spectrale)
- \* Acide perchlorique  $\text{HClO}_4$  p.p.a (pur pour l'analyse) (d = 1,67)
- \* Phosphate tricalcique p.p.a  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ .
- \* Solution titrisol à 1 g/l de l'Aluminium.

#### **I.3.Appareillage :**

- \* Matériel courant de laboratoire.
- \* Spectrophotomètre d'absorption atomique.
- \* Balance de précision au 1/10 de mg.

\* Plaque chauffante.

#### **I.4.Mode opératoire :**

##### **🔧 Préparation des échantillons :**

###### **▶ Prise d'essai :**

On pèse à 0,5 mg près, exactement 1 g de phosphate finement broyé et préalablement séché dans une étuve à  $105\pm 5^\circ\text{C}$  pendant 2h et refroidis dans un dessiccateur.

###### **▶ Solution d'essai :**

- ✓ introduire la prise d'essai dans un bêcher de 250 ml et mouiller avec quelques millilitres d'eau distillée ;
- ✓ Ajouter 15 ml d'acide perchlorique et couvrir avec un verre de montre ;
- ✓ Chauffer sur la plaque chauffante jusqu'à disparition complète des fumées blanches et clarification de la solution puis laisser refroidir ;
- ✓ Transvaser dans une fiole jaugée de 500 ml en rinçant soigneusement le bêcher avec de l'eau distillée.
- ✓ Ajouter 20 ml de nitrate de Lanthane.
- ✓ Compléter au trait de jauge avec de l'eau distillée.
- ✓ Homogénéiser et filtrer sur papier filtre plissé.
- ✓ Rejeter les premiers millilitres et recueillir le filtrat pour l'analyse.

##### **🔧 Préparation de la solution d'essai à blanc**

Préparer une solution d'essai à blanc dans les mêmes conditions, mais sans prise d'essai (ne contenant que les réactifs utilisés).

##### **🔧 Préparation des solutions étalons**

Solution mère  $\text{SM}_0$  d'Aluminium 1g/l : préparer à partir d'une solution titrisol d'Aluminium à 1 g, dans une fiole jaugée de 1 litre, introduire l'ampoule dans la fiole et compléter au trait de jauge.

Solution fille de l'Aluminium  $\text{SM}_1$  100 mg/l : préparer à partir de la dilution de la solution mère à 1 g/l (on prend 50 ml et on complète à 500 ml avec l'eau distillée).

##### **Gamme d'étalonnage :**

La gamme d'étalonnage est préparée dans le but d'établir la courbe d'étalonnage pour l'élément à doser.

-Dans des fioles de 250 ml introduire :

**Tableau 3 : Gamme d'étalonnage pour l'Aluminium**

Témoins	T <sub>0</sub>	T <sub>1</sub>	T <sub>2</sub>	T <sub>3</sub>	T <sub>4</sub>	T <sub>5</sub>
SM <sub>1</sub> en (ml)	0	2,5	10	20	30	40
Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> en (g)	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
La(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> , 6H <sub>2</sub> O en (ml)	10	10	10	10	10	10

HClO <sub>4</sub> en (ml)	7,5	7,5	7,5	7,5	7,5	7,5
Concentration d'Al en (µg/ml)	0	1	4	8	12	16
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %	0.0	0,095	0,378	0,756	1,134	1,512
absorbance	0,0	0,0019	0,0072	0,0130	0,0202	0,0254

-Compléter au trait de jauge avec l'eau distillée et homogénéiser.

### **Passage à l'appareil d'absorption atomique :**

On règle l'appareil d'absorption atomique suivant les conditions de travail :

- Lampe à cathode creuse d'Aluminium
- Intensité de la lampe = 4 mA
- Fente du monochromateur = 0,5 nm
- longueur d'onde  $\lambda = 309,3$  nm.
- Flamme : acétylène/protoxyde d'azote.

Débit (combustible/comburant) en (l/min)	
Acétylène (C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> )	Protoxyde d'azote (N <sub>2</sub> O)
7	11

### **I.5.Principe du Spectrophotomètre d'Absorption Atomique :**

**Figure 4 : Schéma d'Absorption Atomique**



#### **I.5.1.Expression de la Loi de Beer Lambert :**

L'intensité de l'absorption dépend directement du nombre de particules absorbant la lumière selon la **loi de Beer Lambert** :

$$A = -\log I_0/I = \epsilon_0 \cdot L \cdot C$$

$\epsilon_0$  = constante qui dépend de l'atome absorbant.

L = longueur du trajet optique.

C = concentration de la solution en analyte.

I = intensité après absorption par les atomes.

$I_0$  = intensité initiale de la source lumineuse.

### **I.5.2. Composantes de L'appareil :**

- **Un plateau tournant** : qui contient 60 emplacements pour les tubes, et dans le quel on place les échantillons et les témoins en ordre avant de commencer l'analyse.

- **Un bras automatique** : lié à une seringue qui aspire la solution via un capillaire.

#### **- La source de lumière :**

La source de lumière est une lampe à cathode creuse qui délivre un rayonnement constitué des raies caractéristiques de l'élément qui la compose donc de l'élément à analyser.

#### **- Le nébuliseur:**

La solution à analyser est alors aspirée dans le capillaire, et à la sortie du nébuliseur, elle est pulvérisée en un aérosol constitué de fines gouttelettes. Cet aérosol pénètre alors dans la chambre de nébulisation dont le rôle est de faire éclater les gouttelettes et éliminer les plus grosses. Ce brouillard homogène pénètre ensuite dans le brûleur

#### **- Le brûleur (La flamme - atomisation):**

Il est alimenté par un mélange gazeux acétylène/protoxyde d'azote qui va permettre de produire une flamme de 3000°K. La solution à analyser est ensuite nébulisée et vaporisée dans ce mélange gazeux. Les éléments présents vont donc se retrouver à l'état atomique dans la flamme traversée par le faisceau lumineux.

#### **- Le monochromateur :**

Le rôle du monochromateur consiste à éliminer toute la lumière, ayant une longueur d'onde différente quelle que soit son origine, de celle à laquelle on travaille.

#### **- Le détecteur :**

Le plus souvent c'est un tube photomultiplicateur, qui génère une tension proportionnelle à l'intensité lumineuse, un logiciel permet de convertir cette tension en concentration ou absorbance après étalonnage.

### **I.5.3. Interférences :**

 **Interférences spectrales :**

Traduits par la superposition de raies spectrales d'éléments présents, deux éléments qui absorbent à des longueurs d'ondes très proches, dans notre cas l'Aluminium absorbe à une longueur d'onde  $\lambda$  différent des autres éléments.

#### **☛ Interférences chimiques :**

Dues à la formation chimique de composés stables affectant le rapport d'atomisation, Pour s'en affranchir, on utilise des « agents libérateurs » ou des agents complexants pour masquer les éléments interférents, (pour l'Al on utilise le nitrate de lanthane ( $\text{La}(\text{NO}_3)_3, 6\text{H}_2\text{O}$ )). Un élément M sera d'autant plus facilement libéré d'une combinaison MX par le libérateur R que le composé RX est plus stable ; on a alors la réaction suivante :

$$\text{R} + \text{MX} \longrightarrow \text{M} + \text{RX}$$

#### **☛ Interférences ioniques :**

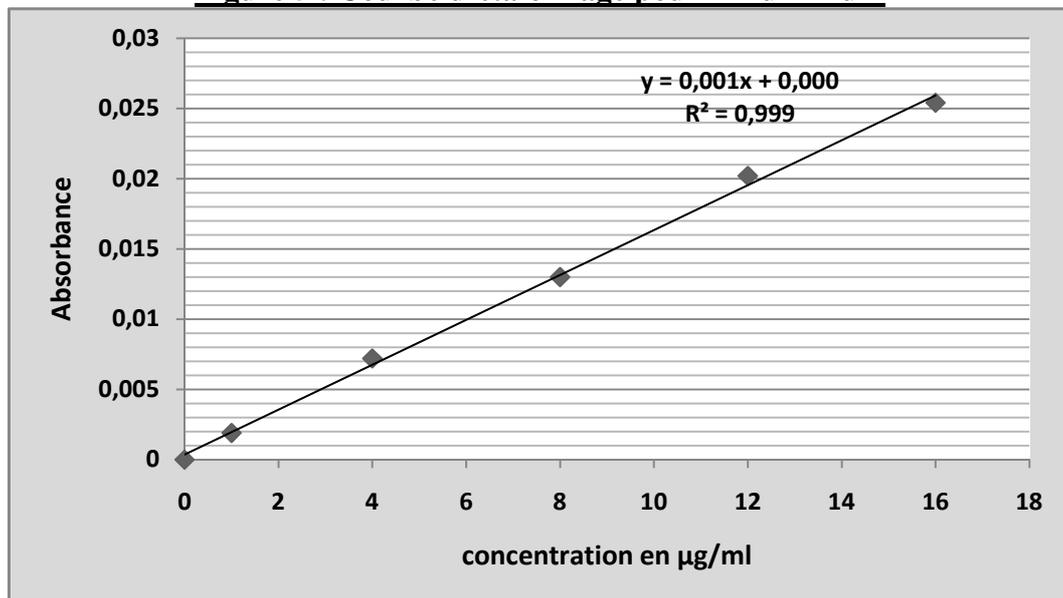
L'ionisation dans une flamme des atomes libres a pour effet de réduire l'absorption. Il est donc nécessaire que les possibilités d'ionisation soient les plus faibles possibles.

La première précaution à prendre, est de réduire au maximum la température de la flamme sans toutefois réduire la dissociation des molécules.

La seconde consiste, à ajouter un excès d'une solution dite supprimeur d'ionisation contenant des ions alcalins tels que ( $\text{K}^+, \text{Na}^+, \text{Ca}^+ \dots$ ) pour avoir un excès d'électrons et rendre l'atome de l'élément à doser plus stable.

#### **I.6. Etablissement de La courbe d'étalonnage :**

**Figure 5 : Courbe d'étalonnage pour l'Aluminium**



#### **I.7.Expression des résultats :**

A partir de la courbe d'étalonnage du dosage de l'Aluminium on déduit la concentration massique en  $\mu\text{g/ml}$  (ppm) et on calcul la teneur en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  à partir de l'expression suivante :

$$\% \text{Al}_2\text{O}_3 = [ (C_m - C_{m0}) / E ] \times 10^{-6} \times V \times 1,89 \times 100$$

E : masse de la prise d'essai initiale (en gramme).

V : volume d'enfiollage après attaque (500 ml).

$C_m$  : concentration massique en Al de la solution (en  $\mu\text{g/l}$ ).

$C_{m0}$  : concentration massique en Al de l'essai à blanc (en  $\mu\text{g/l}$ ).

## **II. Etude des critères de validité de la méthode :**

### **II.1. Domaine d'application :**

Phosphates minéraux naturels, acides phosphoriques, engrais et gypses dont les teneurs en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ne dépassent pas 10%.

### **II.2. Linéarité :**

La courbe d'étalonnage  $\text{Abs} = f(C_m)$  est linéaire dans le domaine de concentration considérée : de 0 à 16  $\mu\text{g/ml}$  en  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , avec un coefficient de corrélation de 0,999.

### **II.3. Sensibilité :**

La sensibilité de la méthode est :

$$S = 1,45$$

### **II.4. Limite de détection et limite de quantification :**

On a effectué 10 mesures sur un essai à Blanc les résultats trouvés sont représentés par le tableau suivant :

**Tableau 4 : Résultats de l'essai à blanc de l'Aluminium**

N° de l'échantillon	% $\text{Al}_2\text{O}_3$
1	0,006
2	0,010
3	0,012
4	0,009
5	0,003
6	0,006
7	0,000
8	0,001
9	0,002
10	0,004

%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Moyenne %	Valeur Max %	Valeur min %	Ecart type S %	Limite de détection %	Limite de quantification %
	0,0053	0,012	0,000	0,004	0,012	0,04

#### **II.4.Fidélité :**

##### **📌 Répétabilité :**

Une série de mesures a été effectuée dans des conditions de répétabilité (même laboratoire, même appareil, même jour, même analyste), sur un échantillon ECI (Echantillon de Contrôle Inter-laboratoire) dont la teneur en élément Aluminium est connue (0,63%), le tableau suivant représente les résultats trouvés :

**Tableau 5 : Résultats de répétabilité pour Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**

N° de l'échantillon	%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
1	0,61
2	0,64
3	0,58
4	0,59
5	0,61
6	0,63
7	0,63
8	0,61
9	0,60
10	0,59

%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Moyenne %	Valeur max %	Valeur min %	Ecart type S %	Coefficient de variation %
	0,609	0,64	0,58	0,019	3,12

📌 **Interprétation :** les valeurs sont très proches les unes des autres et le coefficient de variation est inférieur à 5% (CV imposé par le laboratoire) donc la répétabilité est atteinte.

##### **📌 Reproductibilité :**

Une série de mesures a été effectuée sur le même échantillon ECI dans des conditions de reproductibilité : (jours différents, analystes différents), voici les résultats trouvés :

**Tableau 6 : Résultats de reproductibilité pour Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**

N° de l'échantillon	%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
---------------------	---------------------------------

1	0,61
2	0,64
3	0,58
4	0,59
5	0,61
6	0,64
7	0,65
8	0,63
9	0,59
10	0,60

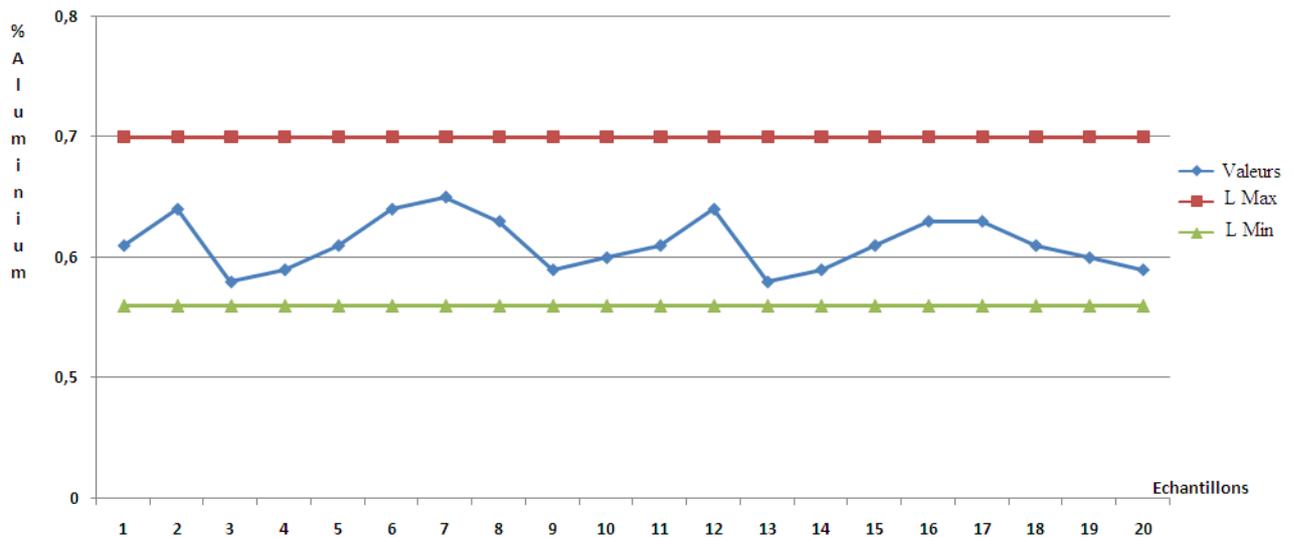
%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Moyenne %	Valeur max %	Valeur min %	Ecart type S %	Coefficient de variation %
	0,614	0,65	0,58	0,024	3,9

☞ Interprétation : les valeurs sont voisines et le coefficient de variation est  $CV = 3,9\% < 5\%$  donc la méthode est reproductible.

⇒ **Donc on peut dire que la méthode est fidèle.**

### II.5. Justesse :

**Figure 6 : Distribution des valeurs trouvées pour Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**



☞ Interprétation :

On observe que les résultats varient aux alentours de la valeur de référence sans dépasser les limites de tolérance (0,56-0,70) fixées par les laboratoires de l'OCP donc le critère justesse est validé pour cette méthode.

### II.6. Sélectivité :

La méthode de dosage de l'Aluminium par Absorption Atomique est une technique très sélective car le faisceau monochromatique utilisé pour exciter le plus petit nombre d'atomes possible est réalisé par une lampe à cathode creuse constituée du même élément à doser, afin d'avoir une longueur d'onde de même valeur que la longueur d'onde de l'élément à doser.

### III. Approche de la validation inter-laboratoire :

Le tableau suivant regroupe les résultats des teneurs en %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  de l'échantillon (EC), ces teneurs sont données par différents laboratoires au sein du groupe OCP.

**Tableau 7 : Teneurs en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  dans l'EC données par différents laboratoires de l'OCP**

N° de laboratoires	% $\text{Al}_2\text{O}_3$
EI10803	0,65
	0,60
EI10804	0,62
	0,59
EI10805	0,67
	0,65
EI10806	0,68
	0,70
EI10807	0,61
	0,60
EI10808 <b>Laboratoire UZ</b>	<b>0,61</b>
	<b>0,62</b>

Valeur de référence %	0,63
Tolérance (2S) %	0,07
Ecart type S %	0,04
Limite maximale tolérée (m+2S) %	0,56
Limite minimale tolérée (m-2S) %	0,70

☞ Interprétation :

On constate que les valeurs données par le laboratoire UZ sont justes, car ils sont proches de la valeur de référence et inclus dans l'intervalle de tolérance « **0,56 - 0,70** ».

**IV. Carte de contrôle de mesures :**

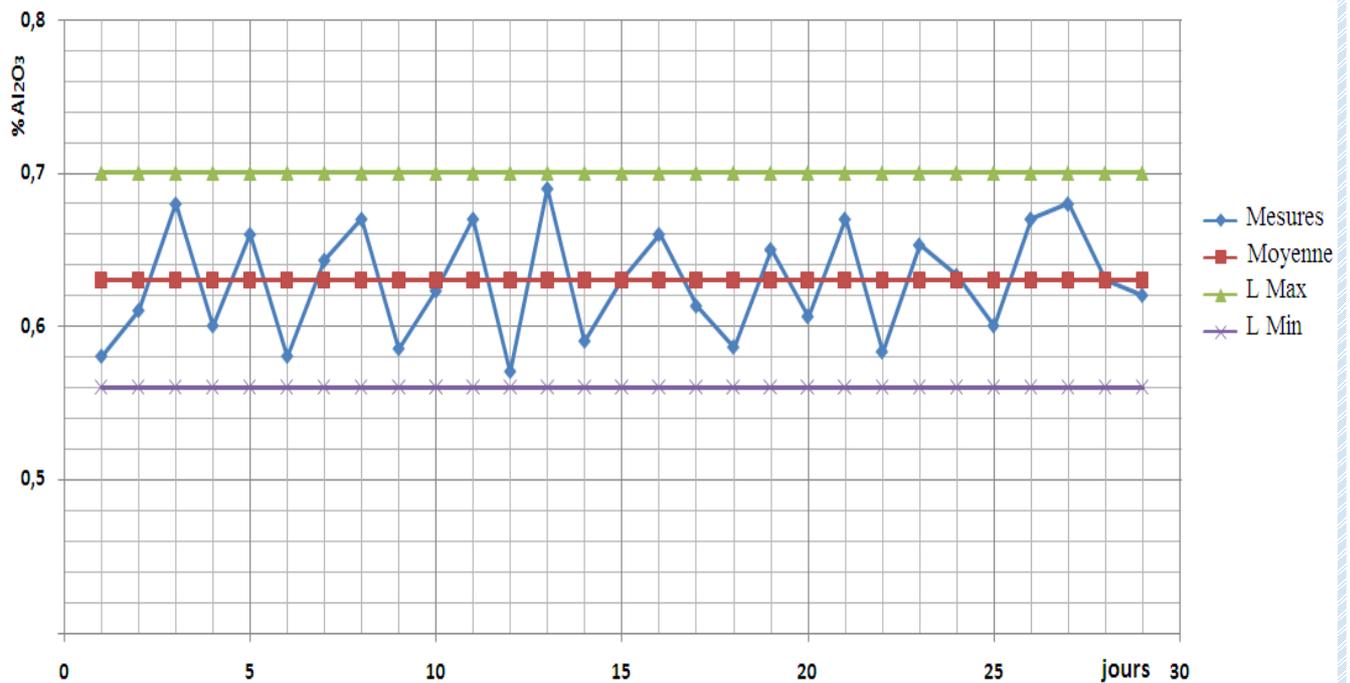
On a rassemblé les moyennes des mesures quotidiennes de la teneur en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  dans l'échantillon de contrôle (EC) ce qui nous a permis de faire une carte de contrôle pour visualiser la progression du procédé au cours d'une période d'un mois, ces teneurs sont représentées dans le tableau qui suit :

**Tableau 8 : Mesures quotidiennes du %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  dans l'échantillon de contrôle**

jour	Essai 1	Essai 2	Essai 3	moyenne	étendue
1	0,57	0,59	0,58	0,58	0,02
2	0,61	0,62	0,60	0,61	0,02
3	0,69	0,67	0,68	0,68	0,02
4	0,59	0,61	0,60	0,60	0,02
5	0,64	0,68	0,66	0,66	0,04
6	0,57	0,59	0,59	0,58	0,02
7	0,64	0,65	0,64	0,643	0,01

8	0,66	0,66	0,69	0,67	0,03
9	0,58	0,61	0,59	0,585	0,01
10	0,63	0,64	0,60	0,623	0,04
11	0,68	0,66	0,67	0,67	0,02
12	0,57	0,57	0,57	0,57	0
13	0,69	0,68	0,69	0,686	0,01
14	0,58	0,59	0,60	0,59	0,02
15	0,63	0,64	0,62	0,63	0,02
16	0,66	0,66	0,66	0,66	0
17	0,60	0,63	0,61	0,613	0,03
18	0,57	0,59	0,60	0,586	0,03
19	0,65	0,64	0,66	0,65	0,02
20	0,63	0,69	0,59	0,636	0,1
21	0,67	0,66	0,68	0,67	0,02
22	0,57	0,59	0,59	0,583	0,02
23	0,65	0,66	0,65	0,653	0,01
24	0,63	0,63	0,64	0,633	0,01
25	0,59	0,61	0,60	0,60	0,02
26	0,68	0,66	0,67	0,67	0,02
27	0,68	0,67	0,69	0,68	0,02
28	0,64	0,62	0,63	0,63	0,02
29	0,61	0,63	0,62	0,62	0,02

**Figure 7 : Carte de contrôle du dosage d'Aluminium au mois Mai**



**Interprétation :**

La carte de contrôle montre que le procédé est sous maîtrise statistique car tous les points sont entre les deux limites de contrôle [m-2S ; m+2S].

## *B-Dosage du phosphate tricalcique par l'Autoanalyseur (Technicon)*

### **I. Description de la méthode :**

#### **I.1.Principe :**

Mise en solution de l'échantillon par attaque perchlorique, formation d'un complexe entre les ions phosphoriques, Vanadiques et Molybdiques, appelé phosphovanadomolybdate d'ammonium de formule  $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot \text{NH}_4\text{VO}_3 \cdot 16 (\text{MoO}_3)$ , dosable par colorimétrie à une longueur d'onde  $\lambda=430$  nm.

#### **I.2.Appareillage :**

- Auto-analyseur (Technicon), destiné au dosage phosphate, muni d'un filtre à 430 nm.
- balance de précision au 1/10 de mg.
- Plaque chauffante.
- Matériel courant de laboratoire

#### **I.3.Réactifs :**

- (1)- Acide nitrique  $\text{HNO}_3$  p.p.a  $d=1,38$
- (2)- Acide perchlorique  $\text{HClO}_4$
- (3)- Réactif Vanado-Molybdique préparé en mélangeant dans l'ordre et en proportions égales les 3 solutions suivantes :

#### **Solution A :**

Préparer 2000 ml d'une solution contenant un volume d'acide nitrique et 2 volumes d'eau distillée.

#### **Solution B :**

Dissoudre  $(5,00 \pm 0,01)$  g de Vanadate d'ammonium  $(\text{NH}_4\text{VO}_3)$  dans environ 500 ml d'eau distillée bouillante. Ajouter 40 ml d'acide nitrique (1) et compléter à 2000 ml avec de l'eau distillée après refroidissement.

#### **Solution C :**

Dissoudre  $(100 \pm 0,01)$  g de molybdate d'ammonium  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  dans 1500 ml environ d'eau distillée chaude. Compléter à 2000 ml avec de l'eau distillée après refroidissement.

(4)-Solution-mère ( $\text{SM}_0$ ) de BPL ( $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ) à 40 g/l préparer à partir de phosphate monopotassique pur de titre garanti, préalablement séché (2h à  $105 \pm 5^\circ\text{C}$ ) ( $35,1 \pm 0,001$ g de  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  dans 1000 ml de solution).

#### **I.4.Mode opératoire :**

##### **🔧 Préparation des échantillons :**

###### **▶ Prise d'essai de phosphate :**

Peser 0,5 mg près, exactement 1g de phosphate finement broyé et séché dans une étuve réglée à  $105 \pm 5^\circ\text{C}$ ) pendant 2h, et refroidis dans un dessiccateur.

###### **▶ Mise en solution :**

- Introduire la prise d'essai dans un bêcher de 250 ml mouiller avec quelques ml d'eau.
- Ajouter 15 ml d'acide perchlorique
- Couvrir d'un verre montre
- Chauffer sur une plaque chauffante jusqu'à disparition des fumés blanches et clarification
- Laisser refroidir, rincer le verre montre sur le bêcher.
- Transvaser quantitativement dans une fiole jaugé de 500 ml en rinçant soigneusement le bêcher avec l'eau de robinet.
- Compléter au trait de jauge avec l'eau de robinet, homogénéiser et filtrer sur papier filtre plissé. Rejeter les premiers millilitres et recueillir le filtrat pour analyse.

###### **▶ Essai de contrôle :**

Il est recommandé de faire passer avec chaque série d'échantillon un essai de contrôle pour vérifier la validité de la méthode.

##### **🔧 Préparation des étalons :**

Dans des fioles jaugées de 500 ml, introduire à l'aide d'une burette de précision de 25 ml graduée à 0,1 ml des quantités de réactifs selon le tableau suivant :

**Tableau 9 : Gamme d'étalonnage pour BPL**

Témoins	T0	T20	T40	T60	T75
SM <sub>0</sub> en ml	0,0	5,0	10,0	15,0	18,75
HClO <sub>4</sub> (ml)	15	15	15	15	15
Concentration en BPL (μg/l)	000	400	800	1200	1500
% BPL	00	20	40	60	75
Absorbance	00	0,14760	0,29291	0,43934	0,54616

-Compléter au trait de jauge avec de l'eau distillée et homogénéiser.

##### **🔧 Préparation des témoins pour BPL :**

On prépare les témoins à partir du phosphate monpotassique (KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>) pur, il y a 4 témoins : T20%, T40%, T60%, T75% et EC (Echantillon de contrôle).

##### **Exemple T75% :**

On a M.M(Ca<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) = 310 g/mol et M.M(KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>) = 136 g/mol et PE= 1g (prise d'essai)

On a 75% de BPL  $\longrightarrow$   $75 = m(\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2)/\text{PE} \times 100$  donc  $m(\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2) = 0,75\text{g}$

Où 2 moles de  $\text{KH}_2\text{PO}_4$   $\longrightarrow$  1 mole de  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$

Alors :  $m(\text{KH}_2\text{PO}_4)/2\text{M.M}(\text{KH}_2\text{PO}_4) = m(\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2)/\text{M.M}(\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2)$

$m(\text{KH}_2(\text{PO}_4)_2) = [2 \text{ M.M}(\text{KH}_2\text{PO}_4)/\text{M.M}(\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2)] \times m(\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2)$

AN :  $m(\text{KH}_2\text{PO}_4) = (2 \times 136 \times 0,75)/310 = 0,658 \text{ g}$

Cette masse sert à la préparation de 500 ml. Donc pour préparer 1 litre, on pèse avec précision (à 0,1 mg près) : 1,316 g

Ainsi après avoir pesé 1,316 g de  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  bien séché, ajouter 30 ml de  $\text{HClO}_4$ , bien mélanger, transvaser dans une fiole de 1000 ml et jauger avec l'eau distillée jusqu'à dissolution.

#### **Passage à l'appareil Auto-analyseur :**

- ✓ Mettre en marche les différents modules de l'auto-analyseur (Technicon) au moins 30 minutes au préalable ;
- ✓ Démarrer la pompe et faire circuler de l'eau dans le système pendant quelques minutes ;
- ✓ par la suite, faire aspirer le réactif pendant environ 30 minutes afin d'équilibrer le système ;
- ✓ La ligne de base est ajustée avec l'eau distillée et le réactif Vanadomolybdique ;
- ✓ Lorsque le signal obtenu est stable, introduire les solutions étalons, la solution de contrôle et les échantillons ;
- ✓ Lorsque les analyses sont terminées, faire aspirer de l'eau dans les capillaires pendant quelques minutes pour les rincer ;

#### **I.5.Principe de l'appareille Auto analyseur (Technicon) :**

##### **Figure 8 : Schéma de l'appareille Auto-analyseur**



### **~ Le passeur :**

C'est le début de la chaîne d'analyse. Il est composé d'un plateau appelé Darc, muni de 90 emplacements pour des godets de 5 ml environ chacun. Il sert à aspirer les échantillons et les étalons, le prélèvement est effectué par une seringue montée sur un bras automatique.

### **~ La pompe péristaltique :**

Elle sert à pomper les échantillons, le réactif, l'eau, ainsi que l'air via les capillaires. Le débit des fluides est fonction de la vitesse de rotation de la pompe et du diamètre intérieur des tubes.

### **~ La tête :**

Elle contient, un système d'écrasement dynamique composé de capillaires de propylène souples montées en parallèle pressés par deux cylindres métalliques qui tournent à une vitesse constante en poussant les liquides.

Les bulles d'air servent à séparer les échantillons en segments et les pousser devant elles. L'eau distillée sert à rincer les tubes après le passage de chaque échantillon en évitant la contamination entre ces derniers.

Un échantillon correspond donc à plusieurs séquences (bulles /eau distillée /liquides).

### **~ La cassette analytique :**

Elle permet le mélange des réactifs avec l'échantillon, et le développement de la réaction de coloration. Elle comporte en son début, un débuleur permettant d'éliminer les bulles d'air pompées entre chaque prélèvement d'échantillon, pour qu'elles n'atteignent pas la cuve du colorimètre.

Le réactif est introduit dans la cuve par un injecteur, puis chaque segment est rendu parfaitement homogène par les bobines d'homogénéisation, il se forme le complexe phosphovanadomolybdique qui sera transporté par les capillaires vers la cellule photométrique.

### **~ Le colorimètre :**

Le colorimètre est le système optique qui mesure les concentrations des échantillons par colorimétrie, il donne la densité optique en fonction de la concentration, plus la coloration est foncée plus la solution absorbe la lumière, et plus sa teneur en élément phosphate est élevée, la loi de Beer Lambert est appliquée :

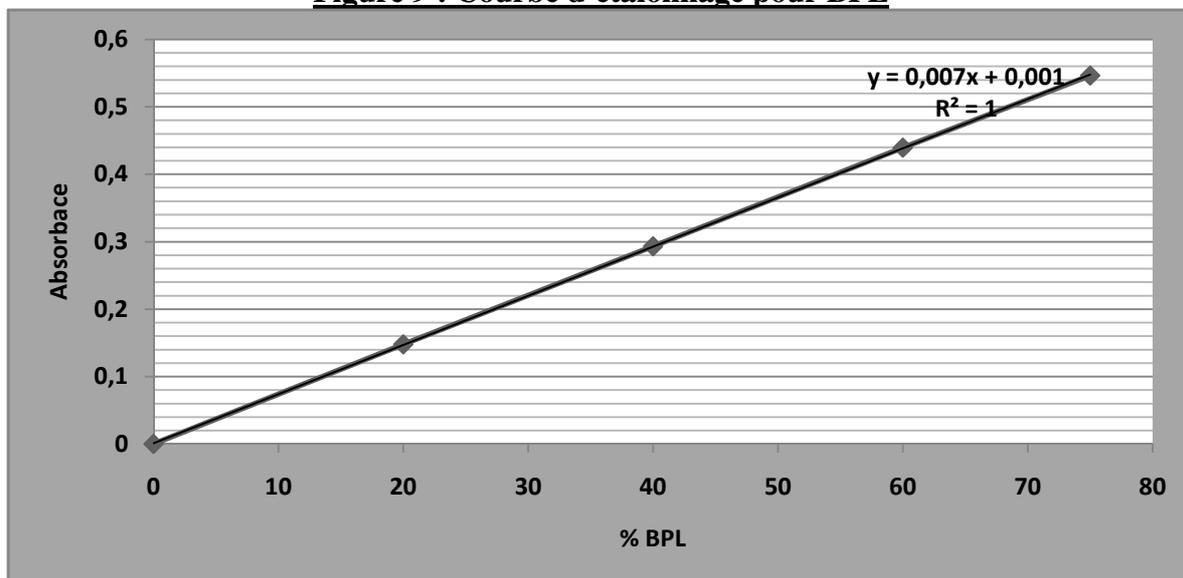
$$A = \log I_0 / I = K.L.C$$

### **🔗 L'enregistreur :**

C'est un ordinateur dans le rôle est de convertir les signaux détectés en pics d'absorption, puis donner les résultats en (% BPL) après établissement du courbe d'étalonnage.

### **I.6.Établissement de la courbe d'étalonnage :**

**Figure 9 : Courbe d'étalonnage pour BPL**



### **I.7.Expression des résultats :**

Les résultats sont donnés en % BPL

Ils peuvent être exprimés aussi en % P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>



$$\% \text{ BPL} = \frac{\text{M.M}(\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2)}{\text{M.M}(\text{P}_2\text{O}_5)} \% \text{ P}_2\text{O}_5$$

$$\% \text{ P}_2\text{O}_5 = \% \text{ BPL} / 2,185$$

## **II. Etudes des critères de validité de la méthode :**

### **II.1.Domaine d'application-types d'échantillons :**

Phosphates minéraux naturels, acides phosphoriques et engrais dont les teneurs en P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> varient entre 2,5 et 60 %.

### **II.2.Linéarité :**

La courbe d'étalonnage Abs = f (C<sub>m</sub>) est linéaire dans le domaine de concentration considéré : de 0 à 75%, avec un coefficient de corrélation de 1.

### **II.3.Sensibilité :**

La sensibilité de la méthode est :  $S = 0,73$

#### **II.4.Limite de détection et limite de quantification :**

Nous avons effectué 10 essais sur un échantillon témoin T20% le tableau suivant représente les résultats trouvés :

**Tableau 10 : Résultats du témoin T20% de BPL**

N° de l'échantillon	%BPL
1	20
2	20
3	20
4	19
5	20
6	20
7	21
8	20
9	20
10	20

%BPL	Valeur max %	Valeur min %	Etendu %	Moyenne %	Ecart type S %	LD %	LQ %
	21	19	0,2	20	0,47	1,41	4,7

#### **II.4.La fidélité :**

##### **🔧 Répétabilité:**

10 essais ont été effectués sur le même échantillon (EC) dans des conditions de répétabilité les résultats obtenus sont présentés dans le tableau ci-dessous :

**Tableau 11 : Résultats de répétabilité pour le BPL**

N° de l'échantillon	%BPL
1	65,3
2	65,3
3	64,9
4	65,0
5	64,9
6	64,8
7	65,0
8	65,4
9	65,3
10	65,5

%BPL	Valeur max %	Valeur min %	Etendu %	Moyenne %	Ecart type S%	CV %
	65,4	64,8	0,6	65,14	0,25	0,38

☞ Interprétation : on observe que les valeurs sont proches entre elles et le coefficient de variation  $CV = 0,38\% < 5\%$  donc la méthode est répétable.

#### **🔧 Reproductibilité :**

10 essais ont été réalisés sur le même échantillon (EC) dans des conditions de reproductibilité, (jours différents, analystes différents) les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau qui suit:

**Tableau12 : Résultats de reproductibilité pour le BPL**

N° de l'échantillon	%BPL
1	65,3
2	65,4
3	64,9
4	65
5	64,9
6	65,6
7	64,8
8	65,3
9	65,6
10	65,3

%BPL	Valeur max %	Valeur min %	Etendu %	Moyenne %	Ecart type S%	CV %
	65,6	64,8	0,8	65,21	0,29	0,44

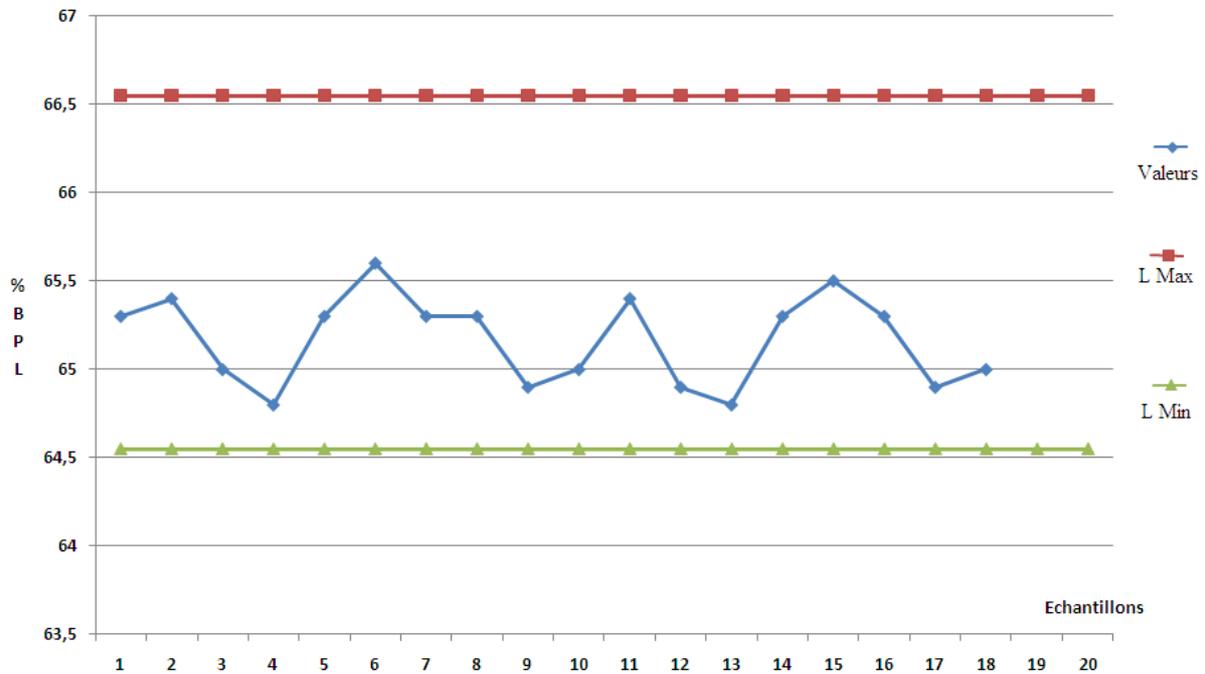
☞ Interprétation :

Les valeurs sont voisines et  $CV = 0,44\% < 5\%$  donc la méthode est reproductible.

⇒ **La méthode est répétable et reproductible donc elle est fidèle.**

**II.5. La justesse :**

**Figure 10 : Distribution des valeurs trouvées pour le BPL**



☞ Interprétation :

Les résultats trouvés sont inclus dans l'intervalle de tolérance [64,55-66,55].  
Donc le critère justesse de la méthode est validé.

**II.6. La sélectivité :**

La méthode de dosage du phosphate tricalcique par colorimétrie est une méthode sélective car par ébullition en milieu acide perchlorique concentré on désactive la plupart des ions gênants.

**III. Approche de la validation inter-laboratoire :**

Le tableau suivant regroupe les résultats des teneurs en % BPL de l'échantillon (EC), ces teneurs sont donnés par tous les laboratoires au sein du groupe OCP.

**Tableau 13 : Teneurs en BPL de l'EC données par différents laboratoires de l'OCP**

N° de laboratoires	%BPL
E10803	66,40

	66,44
E10804	65,79
	65,57
E10805	65,26
	65,26
E10806	65,24
	65,35
E10807	65,59
	65,76
E10808	65,06
Laboratoire UZ	64,78

Valeur de référence %	65,55
Tolérance (2S) %	1
Ecart type S %	0,5
Limite maximale tolérée (m+2S) %	64,55
Limite minimale tolérée (m-2S) %	66,55

☞ Interprétation :

Les valeurs obtenus par le laboratoire UZ sont incluses dans l'intervalle toléré [64,55-66,55]. Donc se sont des valeurs justes.

**IV. Carte de contrôle de mesures :**

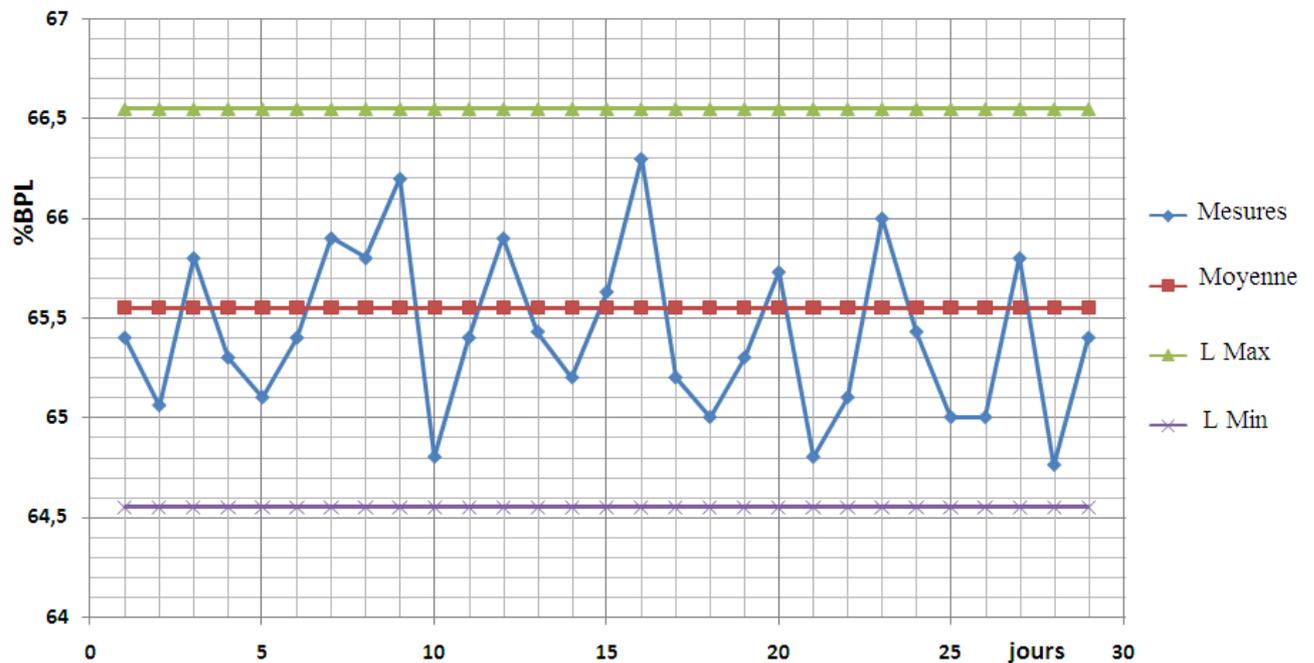
On a rassemblé les moyennes des mesures quotidiennes de la teneur en BPL dans l'échantillon de contrôle EC ce qui nous a permis de faire une carte de contrôle pour visualiser la progression du procédé le long du mois de Mai, les valeurs trouvées sont présentées dans le tableau suivant :

**Tableau 14 : Mesures quotidiennes de la teneur de l'EC en % BPL**

jour	Essai 1	Essai 2	Essai 3	moyenne	étendue
1	65,2	65,5	65,5	65,4	0,3
2	64,9	65,3	65	65,06	0,4
3	65,9	65,8	65,7	65,8	0,2
4	65,2	65,4	65,3	65,3	0,2
5	65,1	65,2	65	65,1	0,2
6	65,5	65,2	65,5	65,4	0,3
7	65,8	66	65,9	65,9	0,2
8	65,8	65,8	65,8	65,8	0
9	66,4	66,1	66,1	66,2	0,3
10	64,7	64,8	64,9	64,8	0,2
11	65,4	65,6	65,2	65,4	0,4
12	66,2	65,7	65,8	65,9	0,5
13	65,4	65,5	65,4	65,43	0,1

14	65,2	65,3	65,1	65,2	0,2
15	65,8	65,7	65,4	65,63	0,4
16	66	66,6	66,3	66,3	0,6
17	66,2	66,4	66	66,2	0,4
18	64,8	65,1	65,1	65	0,3
19	65,3	65,3	65,3	65,3	0
20	65,7	65,6	65,9	65,73	0,3
21	64,8	64,6	65	64,8	0,4
22	65,1	65,2	65	65,1	0,2
23	66,3	65,9	65,8	66	0,5
24	65,4	65,5	65,4	65,43	0,1
25	64,8	65	65,2	65	0,4
26	64,8	65,1	65,1	65	0,3
27	65,6	66	65,8	65,8	0,4
28	64,7	64,6	65	64,76	0,4
29	65,5	65,5	65,2	65,4	0,3

**Figure 11 : Carte de contrôle du procédé d'analyse de BPL pendant le mois Mai**



Interprétation :

La présentation graphique montre que Le procédé était sous contrôle statistique et ne présentait aucun problème durant cette période car tous les points sont entre les deux limites de contrôles ( $m-2S$  ;  $m+2S$ ).

# Conclusion

**D'**après l'étude statistique des deux méthodes, on déduit que ces dernières sont sélectives, fidèles, ayant un bon seuil de détection et donnant des résultats justes et stables dans le temps, donc se sont des méthodes validées et aptes à l'utilisation pour l'analyse des échantillons phosphatés.

# *Références bibliographiques*

- ✎ Protocole de validation d'une méthode d'analyse
- ✎ Cours des bonnes pratiques de laboratoire
- ✎ Cours des méthodes instrumentales
- ✎ Modes opératoires du laboratoire UZ
- ✎ Cours des outils de la qualité
- ✎ Le site web : [www.ocpgroupe.ma](http://www.ocpgroupe.ma)