

Année Universitaire : 2010-2011

Master Sciences et Techniques : CMBA
Chimie des Molécules Bio Actives



MEMOIRE DE FIN D'ETUDES

Pour l'Obtention du Diplôme de Master Sciences et Techniques

Titre :

La mise au point de la méthode d'analyse de carbone organique total dans le phosphate par appareil de TOC et comparaison avec la méthode volumétrique

Présenté par:

ZOUARHI Meryem

Encadré par:

- Mr. S. KOUNBACH (OCP)
- Mr. M. EL ASRI (FST-Fès)
- Mr. A. BOULAHNA (FST-Fès)

Soutenu Le 23 Juin 2011 devant le jury composé de:

- **Mr. S. KOUNBACH (OCP - Jorf Lasfar)**
- **Mr. M. EL ASRI (FST -Fès)**
- **Mr. A. BOULAHNA (FST -Fès)**
- **Mr. J. ASSOUIK (FST -Fès)**
- **Mr. A. LHASSANI (FST -Fès)**

Stage effectué à : Pole chimie direction Maroc phosphore /Laboratoire central - JORF LASFAR

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

Nom et prénom: ZOUARHI Meryem

Année Universitaire : 2010/2011

Titre: La mise au point de la méthode d'analyse de carbone organique totale dans le phosphate par appareil de TOC et comparaison avec la méthode volumétrique

Résumé

L'industrie des phosphates, grâce à la stratégie du groupe office chérifien des phosphates, relève le défi de l'industrie chimique au Maroc. Il accorde actuellement une nette importance à la protection de l'environnement, à la protection de la santé de ses employés et leurs assurer des bonnes conditions de travail.

L'objectif de ce travail réalisé au laboratoire central du group OCP de Jorf Lasfar est la validation de la méthode d'analyse du carbone organique total dans le phosphate par combustion catalytique à haute température combiné à un détecteur infrarouge pour remplacer la méthodes volumétrique de dosage en retour par bichromates de potassium et la comparaison entre les deux méthodes pour mesurer sa fiabilité.

le présent stage de fin d'études revêt un caractère de complément de formation en théorie, il m'a permis d'appliquer mes connaissance théorique, de découvrir les divers aspects d'un problème et d'envisager des solutions pratiques

Mots clés: Phosphate, carbone, bichromate de potassium, sel de Mohr, Baryum diphénylamine sulfonate, acide sulfurique, toxicité, effets pathogènes et validation.

Dedicaces

À mes très chers parents

Nulla dédicace ne saurait exprimer l'estime, le dévouement, le respect, l'affection et l'amour que je porte pour vous.

Rien au monde ne pourrait compenser les sacrifices que vous avez endurés durant mes longues années d'étude.

J'espère en ce jour réaliser l'un de vos rêves.

À mes sœurs, mon frère et ma famille

En témoignage de mon amour fraternel, je vous dédie ce modeste travail.

À mes professeurs et tous mes ami(e)s

Avec mes remerciements pour le soutien, l'aide, les sacrifices et l'encouragement que vous m'apportez.

À tous ceux qui me sont chers

Mille mercis...

Remerciement

C'est avec un réel plaisir que j'exprime ici mes reconnaissances à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à l'élaboration de ce travail.

J'adresse mes très sincères remerciements :

À Monsieur le directeur de MAROC phosphore III et IV JORF LASFAR, pour son accueil au sein du site MAROC phosphore III et IV JORF LASFAR du groupe OCP.

À Mr H. BOUDOU chef de service de laboratoire central, pour m'avoir permis d'effectuer ce stage au sein de ce service, veuillez croire ma gratitude et ma haute considération.

Je tiens également à remercier Mme JAMARI cadre au laboratoire centrale qui m'a accompagné avec son aide, ainsi que Mr. S. KOUNBACH mon parrain de stage et chef de section

technique qui a suivi de près mon travail, et facilité les tâches pour mener mon stage dans les conditions favorables.

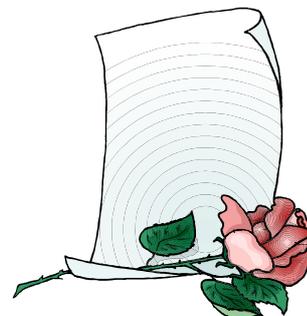
Mes remerciements sont encore aux autres chefs de sections, **Mr. A. FARMAS**, **Mr. A. CHEMAA** et **Mr. A. EL IKLIL** ainsi que **Mme N. ASSOUDI** (agent au sein du poste de la semaine) pour leurs conseils avisés qu'ils nous ont donné durant ce stage. Nous avons apprécié leur disponibilité et leur patience, de plus leurs compétences indéniables dans les divers processus.

Je ne serais oublié de remercier toute l'équipe des chimistes qui n'ont épargnés aucun effort pour m'aider durant mes séjours dans le laboratoire ; j'ai pour vous l'estime et l'admiration qu'imposent votre compétence, votre sérieux et votre professionnalisme.

J'exprime également mon grand respect et gratitude à **Mr. M. BOULAHNA** et **Mr. A. EL ASRI** mes encadrants à la Faculté des Sciences et techniques à Fès FST pour leur disponibilité, leur assistance et leurs précieuses conseils.

je tiens à remercier bien profondément tout les membres de jury **Mr. J. ASSOUIK** et **Mr. A. L. HASSANI** pour avoir juger mon travail et pour leurs précieuses conseils.

Enfin je tiens à remercier bien profondément tout le corps enseignant de la Faculté des Sciences et techniques de Fès en particulier les professeurs du Master Chimie des molécules bioactives pour tous les efforts consentis en faveur de notre formation et dont le soutien aussi bien intellectuel que moral ne nous a pas fait défaut.



Liste des abréviations et lexiques

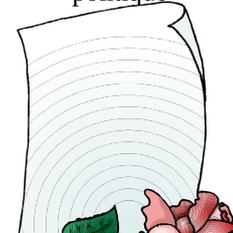
- ✚ **ASP** : Amono-sulfo-phosphorique.
- ✚ **DAP** : diammoniac phosphate.
- ✚ **Engrais** : Les engrais sont des substances, le plus souvent des mélanges d'éléments minéraux, destinées à apporter aux plantes des compléments d'éléments nutritifs de façon à améliorer leur croissance et augmenter le rendement et la qualité des cultures.
- ✚ **IMACID** : Indo Maroc Phosphore.
- ✚ **ISO 14001** : La norme ISO 14001 est la plus utilisée des normes de la série des normes ISO 14000 qui concernent le management environnemental. Elle a été réalisée par l'Organisation internationale de normalisation, désignée internationalement sous son sigle d'origine ISO (International Organization for Standardization) qui est systématiquement repris dans la dénomination des normes.

La norme ISO 14001 constitue le référentiel de base pour la certification. Il représente 18 exigences réparties en 6 chapitres :

1. Les exigences générales (intentions de l'établissement en termes d'environnement).
2. La planification environnementale (objectif de l'entreprise).
3. La planification.

La

politique



4. La mise en œuvre (Réalisation des actions planifiées pour satisfaire la politique environnementale)
5. Les contrôles et les actions correctives (surveillance de la fonctionnalité du Système de Management Environnemental).
6. La revue de direction.

- ✚ **MAP** : mono ammonium phosphate.
- ✚ **NPK** : Azote phosphore potassium.
- ✚ **OCP**: Office Chérifien des Phosphates.
- ✚ **ODEP**:L'Office d'exploitation des ports.
- ✚ **ONCF**: L'Office national des chemins de fer.
- ✚ **ONE**: L'Office National de l'Electricité.
- ✚ **ONEP**:L'Office national de l'eau potable.
- ✚ **TSP** : Triple super phosphate.
- ✚ **TOC** : Carbone organique total.
- ✚ **CT** : Carbone total.
- ✚ **CI** : Carbone inorganique.
- ✚ **COP** : Carbone organique purgeable.
- ✚ **COV** : Carbone organique volatile.
- ✚ **CONP** : Carbone organique non purgeable.
- ✚ **CONV** : Carbone organique non volatile.



Partie I : Présentation générale de L'OCP Jorf Lasfar.....	2
1. Historique	3
2. Complexe industriel Jorf Lasfar.....	3
3. Domaine d'activité.....	4
a. Production d'acide sulfurique	4
b. Production d'acide phosphorique.....	5
c. Production des engrais	6
d. Production d'électricité	6
4. Présentation du Laboratoire Central et Organisation.....	6
a. Cellule technique	7
b. Cellule de gestion	8
c. Cellule de métrologie	8
d. Cellule de coordination du SME	8
Partie II :Etude bibliographique	9
1. Généralité sur le phosphate	10
a. Dans la biologie	11
b. Dans l'écologie et l'hydraulique.....	11
c. Dans l'alimentation	1
d. Dans l'industrie.....	1
2. Généralités sur le carbone.....	12
a. Carbone organique total (COT).....	13
b. Carbone Total (CT).....	13
c. Carbone Inorganique (CI).....	14
d. Carbone Organique Purgeable (COP) ou (COV).....	14
e. Carbone Organique Non Purgeable (CONP) ou Non Volatile (CONV)....	14
3. Généralités sur les bichromates de potassium.....	14
a. Pathologie et Toxicologie.....	14
4. Généralités sur l'acide sulfurique concentré.....	15
a. Incendie et explosion.....	16
b. Pathologie et toxicologie.....	16
5. Généralité sur le sel de Mohr.....	17
a. Propriétés toxicologiques.....	17
6. Généralité sur le baryum diphénylamine sulfonate.....	18
a. Propriétés toxicologiques.....	18
7. Notions statistiques.....	18
a. La moyenne.....	18
b. L'étendue.....	19
c. La variance	19
d. Ecart type.....	19
e. Coefficient de variance.....	19
8. Critère de Validation d'une méthode analytique.....	20
a. Définition de la validation.....	21
b. Définition des critères de validation.....	22

Introduction

Dans le cadre d'améliorer nos connaissances et de renforcer notre formation de master de chimie des molécules bioactives à la faculté des sciences et techniques de Fès, nous devons effectuer un stage dans un laboratoire chimique. C'est dans ce contexte que nous avons préparé notre projet de fin d'étude au Laboratoire central de Maroc Phosphore filiale de l'Office Chérifien des Phosphates « OCP » à Jorf Lasfar.

L'industrie des phosphates, grâce à la stratégie du groupe office chérifien des phosphates, relève le défi de l'industrie chimique au Maroc. Il accorde actuellement une nette importance à la protection de l'environnement et la protection de la santé de ses employés pour leurs assurer des bonnes conditions de travail.

Ceci permettra en effet d'adapter une démarche hautement qualifiée visant ainsi à assurer un produit de qualités incomparables prêtes à envahir le marché.

Parmi les éléments qui nécessite un suivi rigoureux dans l'analyse de phosphate qui constitue une matière première du procédé de la fabrication d'acide phosphorique et des engrais, on cite le carbone organique total qui cause des problèmes de mousse au niveau de la cuve d'attaque, des effets néfastes au niveau de la santé et de l'environnement.

Le Laboratoire central utilise pour la détermination des taux de carbone total dans le phosphate, la méthode volumétrique de dosage en retour avec les bichromates de potassium qui est considérée comme une méthode dangereuse et toxique à cause de l'utilisation de bichromate de potassium, sel de mohr, acide sulfurique concentré et Diphénylamine Sulfonate de baryum comme réactifs.

Compte tenu de ces effets, les responsables de laboratoire central veulent remplacer cette méthode par la méthode d'analyse par combustion catalytique à haute température combinée à un détecteur infrarouge connu sous le nom de l'appareil d'analyseur de TOC. C'est une méthode qui n'est pas dangereuse puisque les réactifs utilisés ne sont pas toxique.

Par ailleurs l'utilisation de l'appareil nécessite d'effectuer une validation de la méthode plus une comparaison par rapport à la méthode volumétrique. Ces deux études sont l'objet de notre étude expérimentale.

Ce rapport de stage comporte trois parties : une présentation générale du groupe OCP, une étude bibliographique comportant des généralités sur le carbone ,le phosphate et les réactifs utilisés dans la méthode volumétrique tout en citant leurs effets secondaire au niveau de la santé et de l'environnement et quelques notions sur le principe de base de la validation d'une méthode d'analyse et une troisième partie présentant l'étude expérimentale et la présentation des performances obtenues.

1. Historique

Les ressources phosphatées que recèle le sous-sol marocain représentent les trois quarts des réserves mondiales. L'exploitation de cette richesse a fait du Maroc le premier pays exportateur, environ 31% des livraisons mondiales et le troisième producteur mondial des phosphates et de leurs dérivés avec une capacité de 30 millions de tonnes par an.

Pour l'exploitation de cet énorme potentiel, le Maroc a créé en 1920 l'Office Chérifien des Phosphates (OCP) qui est une entreprise publique à caractère industriel et commercial.

L'OCP, ainsi dispose du monopole de l'extraction, du traitement, de la valorisation et de la commercialisation des phosphates ainsi que de leurs dérivés.

Bien qu'a été limité au départ ses activités à l'extraction et à la commercialisation du minerai, l'OCP a élargi dès 1965, son domaine d'action par la construction à Safi du complexe Maroc-Chimie pour la valorisation des phosphates par la production de l'acide phosphorique et des engrais. L'OCP a ensuite consolidé cette tendance au début des années 70 par l'élargissement du complexe industriel de Safi par la construction des usines Maroc-Phosphore I et II, ce qui porta la capacité annuelle de production d'acide phosphorique à près de 1.5 millions de tonnes d'anhydride phosphorique (P_2O_5), soit douze fois la capacité installée à Maroc-Chimie en 1965. Le leadership de l'OCP en matière de valorisation des phosphates se renforçât en 1986 par l'édification d'un nouveau pôle industriel à Jorf Lasfar par la construction de Maroc Phosphore III et IV à Jorf Lasfar. Des partenariats internationaux ont par ailleurs permis à l'OCP d'étendre ses activités au-delà des frontières nationales ainsi que de renforcer son potentiel de valorisation par la production d'acide phosphorique purifier.

2. Complexe industriel Jorf Lasfar

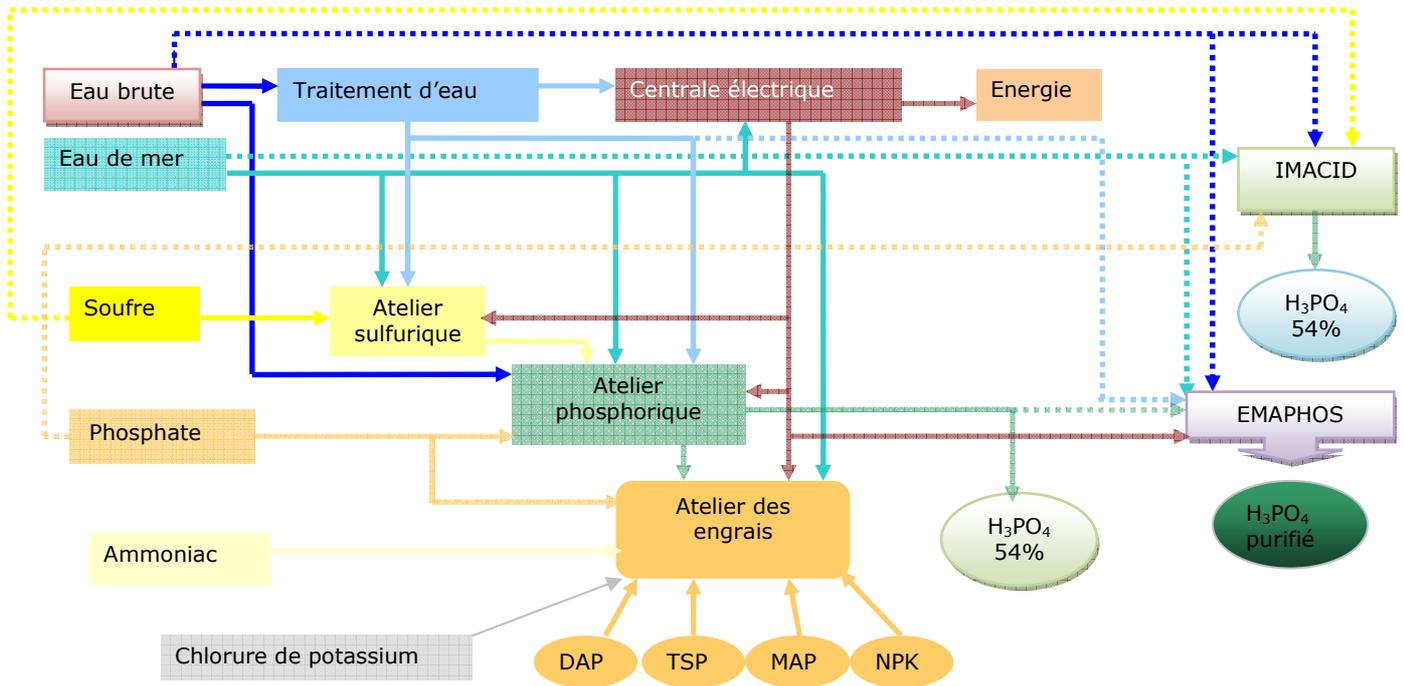


Figure 1 : *Diagramme bloc de l'ensemble industriel de Jorf Lasfar*

Poussé par le souci de décentralisation d'une part, et de subvention aux besoins du marché mondial en produits phosphatés d'autre part, le groupe OCP a installé un complexe chimique à Jorf Lasfar, pour traiter les phosphates en provenance de Khouribga.

Cet ensemble s'étale sur une superficie d'environ 1700 ha et permet de produire annuellement environ deux millions de tonnes de P_2O_5 sous formes d'acide phosphorique, nécessitant la transformation d'environ :

- ✿ 7.7 Millions de tonnes des phosphates extraits de Khouribga.
- ✿ 2 Millions de tonnes de soufre.
- ✿ 0.5 Million de tonnes d'ammoniac.

Une partie de cette production est transformée localement en engrais DAP, MAP, NPK et TSP, soit environ 1.8 millions de tonnes équivalent DAP et en acide phosphorique purifié, soit 0.12 million de tonne de P_2O_5 par an. L'autre partie est exportée en tant qu'acide phosphorique marchand.

Le complexe industriel du groupe OCP à Jorf Lasfar comporte :

- ✿ Les unités de production d'acide phosphorique et d'engrais Maroc Phosphore III et IV qui ont démarré en 1986 et qui appartiennent totalement à l'OCP.
- ✿ L'unité de production d'acide phosphorique purifié Euro Maroc Phosphore (EMAPHOS), en partenariat avec le groupe Belge Pravon (40%) et le groupe allemand CF Budenheim (20%), qui a démarré en 1998.
- ✿ L'unité de production d'acide phosphorique Indo Maroc Phosphore (IMACID), en partenariat avec le groupe Indien Birla (50%), qui a démarré en 1999.

L'installation du complexe de Jorf Lasfar a permis le développement d'une infrastructure moderne et diversifiée (ONCF, ONE, ONEP, ODEP, etc.).

3. Domaine d'activité

a. Production d'acide sulfurique

L'acide sulfurique est un mélange de trioxyde de soufre et de l'eau, C'est un liquide lourd, huileux, corrosif et miscible dans l'eau.

Il est utilisé par les industries chimiques comme agent d'attaque des phosphates minéraux au cours de la fabrication d'acide phosphorique. Le reste, en moindre quantité, sert à la fabrication des engrais azotés.

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

- ☼ Combustion du soufre et obtention de SO₂ La combustion: $S + O_2 \rightarrow SO_2$
- ☼ Transformation de l'anhydride sulfureux (SO₂) en anhydride sulfurique (SO₃).



- ☼ Absorption de SO₃ par l'eau former l'acide sulfurique.



b. Production d'acide phosphorique

Procédé par voie thermique dans le quel L'acide phosphorique est produit à partir du phosphate, il consiste à oxyder le phosphate préparé au four électrique pour obtenir l'oxyde P₂O₅ qu'est ensuite hydraté en acide en acide phosphorique.

Procédé par voie humide qui consiste à attaquer directement le phosphate minéral broyé par l'acide sulfurique avec formation de l'acide phosphorique et de sulfate de calcium qui précipite. Les opérations générales de ce procédé qui est le plus utilisable pour produire H₃PO₄ existent à l'atelier phosphorique du complexe industriel de Jorf Lasfar qui comprend :

- 8 unités de broyage de phosphate ;
- 8 unités de production d'acide phosphorique dont 3 fonctionnent selon le procédé Rhône-Poulenc (France) et 5 selon le procédé Jorf (OCP) ;
- 20 échelons de concentration ;
- 1 unité de traitement d'acide phosphorique ;
- 1 unité de prétraitement d'acide phosphorique ;
- Décanteurs, désursaturateurs et bacs de stockage.

Les cinq principales phases de fabrication comprennent :

- Broyage du phosphate brut : Le broyage du phosphate brut a pour but d'augmenter la surface d'attaque du minerai par l'acide sulfurique.
- Attaque du phosphate broyé par l'acide sulfurique : Le phosphate broyé est attaqué par l'acide sulfurique concentré à 82% et l'acide phosphorique moyen (18 à 22% de P₂O₅) en milieu aqueux. Le mélange donne une bouillie.

Les principales réactions de cette attaque sont :



La somme de ces deux réactions est une réaction exothermique qui se présente comme suit:



Dans le cas des phosphates riches en CaCO_3 , il y a une réaction secondaire de décomposition du carbonate avec formation de sulfate et de gaz carbonique



La présence de matière organique dans le phosphate, cause la formation de la mousse lors de la libération du CO_2

- Filtration de la bouillie phosphorique : La filtration de cette bouillie consiste à séparer l'acide phosphorique 30% en P_2O_5 du [phosphogypse](#) via un filtre rotatif. Le produit est ensuite stocké dans des bacs de décantation.
- La concentration : La fonction de la concentration de l'acide phosphorique est de permettre l'évaporation de l'eau pour obtenir un acide titrant 54% en P_2O_5 .
- Clarification de l'acide phosphorique concentré

c. Production des engrais

Les engrais sont des produits azotés utilisés dans le domaine agricole comme produit de base pour enrichir le sol et donner aux plantes leur besoin en azote, potassium, phosphate et autres éléments nécessaires pour leur croissance. Ils occupent une très grande partie dans l'industrie mondiale et valeur importante dans le développement agricole.

Le pôle chimie du groupe OCP produit les types d'engrais suivant :

- ☀ **Triple super phosphate (TSP)** : Engrais simple à un seul élément fertilisant (phosphate). La fabrication du TSP est basée sur la réaction du phosphate broyé avec l'acide phosphorique à 42%. L'attaque est ensuite complétée par un séchage progressif de la bouillie. Après granulation, le produit subit un sélectionnement par des tamis vibrant.
- ☀ **Amono-sulfo-phosphorique (ASP), mono-ammonium phosphate (MAP) et diammoniac phosphate (DAP)** : Engrais binaires à deux éléments fertilisants (phosphore et azote). On procède par une neutralisation partielle d'un mélange d'acide sulfurique et d'acide phosphorique avec l'ammoniac.
- ☀ **NPK** : Engrais complexe qui renferme les trois éléments fertilisants nutritifs primaires. Il est directement désigné par son pourcentage en azote, en phosphate sous forme de P_2O_5 et potassium sous forme de K_2O .

d. Production d'électricité

Au cours de la fabrication d'acide sulfurique, la réaction exothermique de combustion de soufre, libère une grande quantité d'énergie, cette énergie est utilisée pour produire de la vapeur d'eau qui sert à actionner les turbosoufflantes des ateliers sulfurique et les alternateurs de la centrale thermique (production d'électricité) [1].

4. Présentation du Laboratoire Central et Organisation

Il s'agit d'un service rattaché à la direction logistique et ressources de Maroc Phosphore III et IV de Jorf Lasfar. Il a pour mission générale de contribuer à la réalisation, au moindre coût, des objectifs de la direction par les prestations fournies dans le domaine de la qualité des produits et de l'environnement.

La personne morale, juridiquement responsable du laboratoire central est la Société Maroc Phosphore, filiale du Groupe OCP.

Le service Laboratoire Central a pour mission principale, le suivi et le contrôle de la qualité des matières premières, des produits intermédiaires et des produits finis du pôle chimie Jorf Lasfar ainsi que les effluents gazeux, liquides et solides.

Il dispose des cellules suivantes :

- ✿ Une cellule technique composée des sections techniques.
- ✿ Une cellule de gestion.
- ✿ Une cellule métrologique.
- ✿ Une cellule de coordination du système de management de l'environnement.

a. Cellule technique

Elle comprend les sections techniques qui ont pour mission d'effectuer, pour le compte de différents ateliers de Maroc Phosphore Jorf Lasfar, IMACID et EMAPHOS, des analyses chimiques, physiques, granulométriques et environnementales.

❖ Section « phosphorique » et la section « phosphates et engrais »

Ces sections réalisent les analyses physico-chimiques des phosphates, des acides phosphoriques et des engrais nécessaires pour le bon fonctionnement des ateliers phosphoriques et des engrais de Maroc phosphore Jorf Lasfar et de l'atelier phosphorique d'IMACID, ainsi que les analyses granulométriques des phosphates et des engrais. Ces deux sections réalisent également toutes les analyses de l'acide phosphorique et des engrais exportés.

❖ Section « fusion, utilités et sulfurique »

Cette section à la charge de réaliser les analyses nécessaires aux ateliers sulfuriques, centrales et traitement des eaux de Maroc phosphore Jorf Lasfar et d'IMACID. Les échantillons analysés peuvent être soit de l'acide sulfurique, du soufre et des eaux des ateliers sulfuriques, de traitement des eaux soit des condensats de la centrale thermique.

❖ Section « analyses environnementales »

En outre, cette section assure le suivi des émissions gazeuses et des rejets liquides et solides de tout l'ensemble industriel de Jorf Lasfar.

❖ Section « prétraitement et EMAPHOS »

Cette section réalise le contrôle et le suivi des produits de l'unité de prétraitement et de l'usine d'EMAPHOS. Elle effectue des analyses physico-chimiques et granulométriques de ces ateliers.

Par ailleurs, pour chaque section technique, on effectue :

- la réception des échantillons,
- la préparation des échantillons
- la préparation des réactifs et des étalons
- la granulométrie pour les phosphates et les engrais

Les prestations effectuées par le laboratoire central sont réalisées pour des clients internes, qui sont les différents ateliers et services du pôle chimie.

Parfois, le laboratoire central effectue des prestations pour des clients externes soit du groupe OCP ou autre.

Différents équipements sont ainsi utilisés pour la réalisation de ces analyses à savoir :

- les spectromètres à plasma (ICP)
- les spectrophotomètres d'absorption atomique
- les analyseurs automatiques du P_2O_5 et du carbone organique
- les spectrophotomètres UV visible
- les pH-mètres, les conductimètres, les ionomètres, les potentiographes, les densimètres automatiques, les turbidimètres, etc.
- les balances, les étuves, les fours, les plaques chauffantes, etc.

b. Cellule de gestion

Elle est chargée :

- de l'élaboration des budgets d'investissement
- de l'élaboration des cahiers de charges de matériels
- de la réception de matériels
- du suivi et la gestion de matériel reçu.
- de l'élaboration des expressions des besoins pour l'approvisionnement en produits consommables,
- de la réception de produits chimiques et matériels consommables,
- Du suivi et la gestion de matériel consommable reçu.
- l'élaboration et le suivi des besoins en personnel en coordination avec le service gestion du personnel du PCJ.
- l'expression des besoins en formation, en coordination avec le responsable technique du laboratoire ;
- le suivi des mouvements du personnel (planning des congés, pointage, absence....)

c. Cellule de métrologie

Elle est assurée par le responsable de métrologie, qui est responsable du suivi métrologique en collaboration avec le correspondant de métrologie.

d. Cellule de coordination du SME

Elle est assurée par le représentant de la direction du système de management de l'environnement (SME) qui est responsable de la maîtrise et du suivi des aspects environnementaux au sein du laboratoire central conformément aux exigences du référentiel ISO14001. La coordination de cette cellule est assurée par le coordinateur du SME au sein du laboratoire.

Les analyses environnementales sont assurées par la cellule technique, qui transmet les résultats à la cellule de coordination du SME. Cette dernière se charge de leur diffusion auprès des concernés [2].

Partie II :
Etude bibliographique

1. Généralité sur le phosphate

La chimie du phosphore est une science très ancienne au vu des diverses propriétés de cet élément: c'est l'un des 19 éléments strictement indispensables à la croissance et au développement de tout être vivant que celui-ci soit du domaine microbien, végétal ou animal.

Aucun autre élément de la classification périodique ne semble pouvoir remplacer P dans trois processus spécifiques à la vie: la reproduction, les transferts d'énergie et les mécanismes respiratoires, aucun organisme vivant n'échappe à l'utilisation du phosphore.

Il est très répandu et se trouve partout dans la nature: dans les sols et dans les eaux de drainage, soit à l'état de sels minéraux, ou sous forme de combinaisons complexes avec la matière azotée du sol.

Le terme phosphate peut être utilisé pour décrire tous les composés qui contiennent la liaison P-O, tandis que les orthophosphates sont construits à partir d'unité tétraédrique PO_4 . Les fonds marins constituent une excellente source de phosphates, on en extrait des roches riches en phosphore qu'on raffine et qu'on épure afin d'obtenir des produits qui serviront d'ingrédients de base dans maintes industries, dont les détergents, les levains, les pâtes de dentifrice, le traitement des viandes et des fromages, le lait concentré non sucré, les boissons non alcooliques, les produits pharmaceutiques, les adoucissants, les engrais etc.

Les principales sources de phosphates pour les engrais sont certaines roches contenant des fossiles d'organismes vivants qui sont composés à 80 % d'apatite, le plus souvent sous forme de fluoro-apatite $[Ca_5 (F, Cl, OH)(PO_4)_3]$.

Les phosphates des gisements Marocain se trouvent sous forme calcique avec des qualités qui diffèrent selon la composition chimique en éléments chimique majoritaire et qui sont le phosphore, le calcium et le carbone.

Le patrimoine à la matière de phosphate est reparti au Maroc dans les zones d'Ouled Abdoun à Khouribga, Ben Guérir, Youssoufia et Bougraa.

Le phosphate marocain est un gisement sédimentaire d'origines marines constitué par des couches généralement peu inclinées sur l'horizontales et dont l'épaisseur est de quelques mètres. Les minerais bruts ont des teneurs assez variables allant de 26 à 34% de P_2O_5 .

L'apatite est définie par la formule chimique : $[P_2O_5 (CaO)_3] + CaF_2$. Elle est composée de deux principaux ensembles d'éléments :

- Les éléments majeurs : $P_2O_5, SiO_2, CaO, F, SO_3, CO_2$.
- Les éléments de traces : $Na_2O, K_2O, Cd, Mg, Fe, Cl, Al$. [3].

Phosphate K09 sur sec105°C	
Eléments	%
P_2O_5	31,12
CaO	51,58
F	3,82
Al_2O_3 Al_2O_3 Réactive	0,4
SiO_2 SiO_2 Réactive	2 ,5+/-1,2

Cl	0,02
C organique	0,22
CO ₂	6,5
Fe ₂ O ₃	0,28
MgO	0 45
Na ₂ O	0,85
K ₂ O	0,07
SO ₃	1,7
Humidité	35
CaO/P ₂ O ₅	1 ,66
BPL	68

Tableau1 : *Analyses de PHOSPHATE K09, Mine Khouribga ,Phosphate sédimentaire ,Pulpe phosphate à 65% solides*

Les phosphates ont des domaines d'applications multiples. Ils interviennent dans la biologie, l'écologie, l'alimentation et le secteur industriel:

a. Dans la biologie:

- ✘ Ils sont fondamentaux pour le métabolisme et la photosynthèse.
- ✘ P₂O₅ constitue 28 % de l'acide désoxyribonucléique (ADN).
- ✘ Les phosphates sont indispensables à la prolifération de certaines bactéries, nous pouvons ainsi contrôler la qualité de ces dernières; par exemple les salmonelles pour la volaille.
- ✘ Des tests sur les lave-vaisselles ont prouvés que les détergents phosphatés détruisent mieux la flore microbienne que ceux qui en sont dépourvus.

b. Dans l'écologie et l'hydraulique

- ✘ Le processus biologique de la croissance des algues, contribue de façon très importante à la diminution de l'effet de serre.
- ✘ Les phosphates fixent le plomb en formant des sels de plomb et permettent son élimination de l'eau potable. Le plomb s'accumule dans l'organisme, d'où sa toxicité
- ✘ Il existe actuellement des stations d'épuration d'eaux résiduaires qui récupèrent les phosphates pour les utiliser comme engrais.
- ✘ Les phosphates contribuent de façon significative à l'eutrophisation des lacs.
 - ✘ Dans les eaux superficielles plus de 45 % des phosphates proviennent des engrais, le reste provient des déchets humain et animal.
 - ✘ Les phosphates sont une source de nourriture pour les organismes vivants, tels que les algues, qui servent à leur tour à alimenter les poissons. Ainsi nous pouvons les considérer comme un maillon de chaîne dans l'écosystème.

c. Dans l'alimentation

- ✘ Les phosphates sont présents dans les produits alimentaires, ils contribuent ainsi à la croissance humaine.

- ✘ Les phosphates maintiennent les protéines des viandes, de volailles, et les fruits de mer, ils améliorent également la couleur, la texture et la saveur dans certains aliments.
- ✘ L'acide phosphorique donne aux boissons carbonatées de la saveur et de la stabilité pour le stockage.

d. Dans l'industrie

Sur le plan industriel, nous retrouvons les phosphates essentiellement dans la fabrication des détergents (tensioactifs). Ils ont une fonction détersive et adoucissante (ils réagissent avec le calcium et le magnésium contenus dans l'eau) [4].

2. Généralités sur le carbone

Sans l'élément de carbone, la vie comme nous la connaissons n'existerait pas. Le carbone fournit le cadre pour tous les tissus des plantes et des animaux. Ces tissus sont fabriqués des éléments regroupés autour des chaînes ou des anneaux d'atomes de carbone, il fournit également des combustibles courants comme le charbon, le coke, le pétrole, l'essence et du gaz naturel.

Les sucres, l'amidon, et le papier sont des composés de carbone avec l'hydrogène et l'oxygène.

Les protéines telles que les cheveux, de la viande, et de la soie contiennent du carbone et d'autres éléments tels que l'azote, le phosphore et le soufre.

Le symbole chimique d'un atome de carbone est C, il est considéré comme le sixième élément le plus abondant dans l'univers et 19^e l'élément dans l'ordre de masse dans la croûte terrestre.

Le carbone comme corps pur existe dans la nature sous forme graphite (charbon), diamant, et fullerène qui s'agit d'une petite partie de la croûte terrestre, mais on trouve très fréquent lié à d'autres éléments.

Certaines substances naturelles communes sont riches en carbone comme du pétrole, naturel, gaz de pétrole, le schiste calcaire, le corail, huîtres, coquilles de marbre, la dolomite, la magnésite et du charbon [5].

Le carbone à plusieurs propriétés physico-chimique on peut les résumer dans le tableau suivant :

<u>La fiche technique de l'atome de :</u> <u>CARBONE</u>	
Numéro atomique	6
Masse atomique	12,011 g.mol ⁻¹
Electronégativité de Pauling	2,5
Masse volumique	2,2 g.cm ⁻³ à 20°C
Température de Fusion	3652 °C (sub)
Température d'ébullition	4827 °C
Rayon atomique (Van der Waals)	0,091 nm
Rayon ionique	0,26 nm (-4) 0,015 (+4)
Isotopes	3 dont 1 radioactif
Configuration électronique	[He] 2s ² 2p ²
Energie de première ionisation	1086,1 kJ.mol ⁻¹
Energie de deuxième ionisation	2351,9 kJ.mol ⁻¹
Energie de troisième ionisation	4618,8 kJ.mol

Tableau 2 : La fiche technique de l'atome de carbone

On trouve le carbone sur plusieurs formes parmi ces formes qui nous intéressent dans notre sujet on site :

a. Carbone organique total (COT)

C'est le carbone organique contenu dans les matières dissoutes et en suspension, qui est converti en dioxyde de carbone par oxydation. La mesure directe est faite après acidification de l'échantillon. Le COT dans les eaux devrait également inclure le carbone des composés volatiles, mais la plupart des laboratoires rendent le COT après avoir éliminé cette fraction volatile avant l'analyse, et cette mesure est généralement acceptée pour le COT. Pour inclure les composés volatiles, il faut mesurer séparément CT et CI. Le COT est la différence entre ces mesures :

$$COT = CT - CI$$

b. Carbone Total (CT)

C'est tout le carbone présent dans l'échantillon, cela inclut le carbone organique, le carbone minéral (ou inorganique) et élémentaire, dissout ou volatile. CT est exprimé comme la masse totale de Carbone par quantité d'échantillon :

$$CT = COT + CIT$$

c. Carbone Inorganique (CI)

C'est le carbone minéral qui est libéré sous forme de dioxyde de carbone CO_2 après acidification de l'échantillon. Il inclut tous les carbonates, bicarbonates et le dioxyde de carbone dissout.

d. Carbone Organique Purge (COP) ou non volatile (CONV)

C'est le carbone organique qui a été purgé de l'échantillon par barbotage d'un flux gazeux. La normalisation de la procédure n'a pas encore été établie.

$$COP = COT - NCOP.$$

e. Carbone Organique Non Purgeable (CONP) ou non volatile (CONV)

C'est le carbone organique qui reste en solution après que l'échantillon a été purgé par barbotage d'un flux gazeux. CONP est souvent assimilé à COT car beaucoup de méthodes répandues requièrent l'acidification et la purge du CI avant la mesure [6].

$$CONP = COT - COP$$

3. Généralités sur les bichromates de potassium

Les bichromates de potassium aussi appelé Dipotassium dichromate (VI), Dipotassium salt ou Potassium bichromate. C'est un solide inorganique de formule brute $Cr_2O_7K_2$.

Il est sous forme des cristaux rouge/orangé, masse molaire de 294.22 g/mol, de point de fusion de 398°C, de densité de 2.67 et sa solubilité dans l'eau est de 115 g/l à 20°C. Il se dissocie en [ions dichromate](#) et en ions [potassium](#). L'[ion dichromate](#) ($Cr_2O_7^{2-}$) étant un puissant agent [oxydant](#), ce produit est couramment utilisé dans les réactions d'[oxydo-réduction](#) en laboratoire et dans l'industrie. Comme tous les composés du [chrome hexavalent](#) le dichromate est dangereux pour la santé [7].

a. Pathologie et Toxicologie

Les données de toxicocinétique disponibles indiquent que les composés solubles du chrome (VI) [Cr (VI)] et dichromates ont un comportement identique entre eux et entre les espèces y compris l'homme (bien que les connaissances soient limitées), ils sont bien absorbés par le tractus respiratoire, moins par le tractus gastro-intestinal et

peu par voie cutanée, largement distribués dans l'organisme et éliminés sous forme de composés du Cr (III) dans l'urine et les fèces.

a-1) Toxicité aiguë

L'ingestion d'une quantité importante de chromates ou de dichromates provoque une action corrosive importante qui se traduit par des troubles digestifs (gastro-entérite hémorragique, vomissements, diarrhée). Ensuite apparaissent d'une insuffisance hépatocellulaire avec cytolyse et une insuffisance rénale par atteinte des cellules épithéliales des tubules proximaux.

Lors d'ingestion de dichromate de potassium, une atteinte cardiaque peut également survenir.

L'inhalation d'aérosols de dérivés du dichromates provoque une forte irritation et inflammation du tractus respiratoire associée à des douleurs nasale et thoracique, une toux, une dyspnée et une cyanose.

L'application cutanée peut être à l'origine de nécroses, les lésions locales liées au contact cutané favorisent la pénétration des chromates et peuvent provoquer des manifestations générales (digestives et rénales).

Les projections oculaires de dichromates solubles entraînent des irritations sévères de l'œil elles incluent une conjonctivite ainsi que des atteintes cornéennes (inflammation, érosion, ulcération). Ces effets sont liés au pH bas des produits [8].

a-2) Toxicité chronique

La peau et les muqueuses sont les organes les plus atteints. Les chromates et dichromates provoquent des ulcérations cutanées qui surviennent spontanément ou après excoriation.

Ces ulcérations sont torpides et persistent souvent des mois.

Des dermatoses allergiques des mains et des avant-bras sont fréquemment rencontrées et seront confirmées par des tests percutanés.

L'action corrosive sur les muqueuses nasales se manifeste au maximum par la perforation de la cloison nasale.

Au niveau pulmonaire, on peut observer des asthmes allergiques avec des réactions positives lors de tests de provocation bronchique ou de tests cutanés [9].

a-3) Effet mutagène

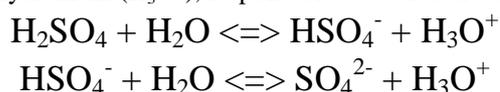
Plusieurs études épidémiologiques ont retrouvées des anomalies génétiques sur des cellules de travailleurs exposés à des dérivés solubles du dichromate: aberration chromosomique, échange de chromatides sœurs.

a-4) Effet cancérigène

Les dichromates peuvent provoquer des tumeurs pulmonaires dans des conditions de forte exposition. Ces conditions peuvent causer des cancers des sinus, également notée dans plusieurs études épidémiologiques menées dans le secteur de la production de dichromates [10].

4. Généralités sur l'acide sulfurique concentré

L'acide sulfurique est de formule chimique (H₂SO₄) et de masse molaire de 98,078g/mol. C'est un liquide dense et épais à température ambiante. C'est un acide biprotique, c'est-à-dire qu'en solution aqueuse, il conduit à la formation de deux ions hydronium (H₃O⁺), responsables du caractère acide :



L'acide sulfurique est un acide fort avec le pKa du couple H₂SO₄/HSO₄⁻ est de -3, tandis que l'ion hydrogènesulfate (HSO₄⁻ est un acide faible avec le pKa du couple HSO₄⁻/SO₄²⁻ est de 2.

a. Incendie et explosion

L'acide sulfurique est un composé non inflammable et non explosible. Cependant, son action corrosive sur les principaux métaux usuels s'accompagne d'un dégagement d'hydrogène, ce qui peut provoquer incendie et explosion

.En effet, l'hydrogène est un gaz très inflammable et explosible en mélange avec l'air (les limites d'explosivité inférieure et supérieure sont respectivement de 4 % et 75 % en volume).

b. b. Pathologie et toxicologie

Les effets de l'acide sulfurique sont essentiellement locaux quelle que soit la voie d'exposition. Ils sont liés à de nombreux facteurs, notamment la concentration et la durée de l'exposition. Lors d'une exposition par inhalation, les effets dépendent également de la taille des particules de l'aérosol (qui détermine le site du dépôt dans le tractus respiratoire), de l'humidité de l'environnement et du tractus respiratoire (qui détermine la taille des particules), de la fréquence respiratoire et de la capacité tampon des voies respiratoires et leur architecture (variable selon l'espèce).

b-1) Toxicité aiguë

Le contact direct de la peau avec une solution concentrée d'acide sulfurique ($\text{pH} < 2$) entraîne des lésions caustiques d'autant plus sévères que le temps de contact est prolongé et que la concentration du produit est élevée. Elles se traduisent cliniquement par un érythème, une douleur et un œdème localisés auxquels succèdent rapidement des phlyctènes, des plages de nécrose et des ulcérations en l'absence de décontamination précoce. Ces lésions peuvent secondairement se surinfecter et laisser la place à des cicatrices inesthétiques, voire des séquelles fonctionnelles selon la localisation de la brûlure initiale.

Les projections de solutions concentrées d'acide sulfurique dans les yeux provoquent des brûlures oculaires graves se traduisant cliniquement par une douleur immédiate, un larmoiement, une rougeur conjonctivale, un œdème local et souvent un blépharospasme, à la différence des lésions occasionnées par les bases fortes qui diffusent rapidement en profondeur en hydrolysant les protéines et en détruisant les cellules. L'acide sulfurique provoque une rapide nécrose d'homogénéisation des tissus superficiels, ce qui limite, dans le cas des contaminations peu importantes, sa pénétration au niveau des structures profondes de l'œil.

En cas de projections importantes de solutions concentrées et de contact prolongé, l'iris et le cristallin peuvent cependant être lésés. En l'absence de décontamination immédiate et prolongée, des séquelles sont possibles telles qu'une cataracte, un glaucome, des opacités cornéennes, des lésions cicatricielles des paupières, voire une cécité [11].

L'ingestion d'une solution concentrée d'acide sulfurique provoque de graves lésions caustiques des voies digestives pouvant rapidement engager le pronostic vital.

Elle provoque d'emblée des douleurs oro-pharyngées, rétrosternales et épigastriques, une dysphagie, une hypersialorrhée et des vomissements fréquemment sanglants.

Cette symptomatologie peut s'associer à des signes respiratoires en cas d'œdème laryngé et/ou de pneumopathie d'inhalation.

b-2) Toxicologie chronique

Chez 248 salariés travaillant dans 5 usines de fabrication d'accumulateurs, les seules anomalies corrélées à l'exposition à l'acide sulfurique (concentration moyenne de $0,21 \text{ mg/m}^3$) étaient une discrète diminution de la capacité vitale aux épreuves fonctionnelles respiratoires et, surtout, une fréquence élevée d'érosions dentaires. Ces dernières étaient notées, même après une exposition brève à de faibles concentrations atmosphériques (dès $0,23 \text{ mg/m}^3$ pendant 4 mois).

L'examen de la muqueuse nasale révélait une hyperhémie, des plages de décoloration et des ulcérations. Ces deux dernières manifestations étaient présentes chez les salariés les plus exposés ($> 0,2 \text{ mg/m}^3$).

A l'examen histopathologique, les signes de métaplasie, d'atypie et de dysplasie étaient plus fréquents chez les salariés exposés par rapport aux non-exposés. D'après les auteurs, ces anomalies sont plus corrélées à l'intensité de l'exposition qu'à sa durée.

b-3) Effets cancérogènes

D'après le Centre international de recherche sur le cancer (CIRC), il y a suffisamment de preuves pour dire que l'exposition professionnelle à des brouillards d'acides minéraux forts, renfermant de l'acide sulfurique, est cancérogène pour l'homme (groupe 1). De nombreuses études font état d'un nombre plus élevé de cancers du larynx et à un degré moindre que prévu, de cancers pulmonaires [12].

5. Généralité sur le sel de Mohr

Le sel de Mohr, son nom vient du chimiste allemand Karl Friedrich Mohr. Il est dénommé aussi Sulfate d'ammonium et de fer II hexahydraté, ou Sulfate d'ammonium ferreux hexahydraté est couramment utilisé au laboratoire à la place de FeSO_4 puisqu'ils libèrent tout deux des ions ferreux Fe^{2+} en solution mais le sel de Mohr est moins facilement oxydé par l'air que le FeSO_4 .

Le sel de Mohr est de formule : $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, de masse molaire : $392,14 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ et il est peu soluble dans l'eau.

a. Propriétés toxicologiques

Le sulfate d'ammonium et de fer II est toxique et dangereux et une exposition aiguë peut être fatale. Il est considéré corrosif aux organes atteints comme par exemple les reins, le foie, le système nerveux central, les systèmes de cardiovasculaire, de respiratoire et de digestive, les yeux, la peau, les dents. Ce produit peut être absorbé soit par voie :

- ✘ **Oculaire** : il cause des brûlures graves et la perte de la vue. Et ces dommages peuvent être permanents.
- ✘ **Cutané** : il peut causer ainsi des brûlures graves et détruire les tissus fibreux.
- ✘ **Inhalation** : il est considéré comme matériel extrêmement destructif pour les tissus des muqueuses et des voies respiratoires supérieures. L'inhalation peut provoquer des spasmes, une inflammation et un œdème du larynx et des bronches, une pneumonie chimique et un œdème pulmonaire, qui peuvent aller jusqu'à la mort. Les effets peuvent inclure une sensation de brûlure, une toux, une dyspnée, une laryngite, des maux de tête, une nausée et des vomissements, causant ainsi des dommages aux poumons.
- ✘ **Ingestion** : il cause bien des brûlures dans la bouche, le pharynx et l'appareil gastro-intestinal. Peut causer un empoisonnement par le fer: Nausée, vomissement, diarrhée, douleur abdominale. Les concentrations élevées peuvent causer: dommage au foie et aux reins, hématurie, cyanose, hypothermie, hypotension, mydriase, anorexie, acidose, œdème pulmonaire, arrêt de la respiration, choc, coma et mort possible. Les effets aigus possibles à retardement. L'aspiration dans les poumons du produit peut entraîner des lésions pulmonaires graves et possiblement la mort. La décoloration de l'urine qui devient rose est une indication convaincante d'empoisonnement par le fer. 30 mg (Fe)/kg peut être fatal [13].

6. Généralité sur le baryum diphénylamine sulfonate

Le Baryum diphénylamine sulfonate dénommé: Acide 4-(Phénylamine) Benzènesulfonique, Sel de Baryum. C'est un indicateur coloré d'oxydo- réduction d'apparence cristalline grise, il légèrement soluble dans l'eau de formule: $\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{BaN}_2\text{O}_6\text{S}_2$ et de masse molaire $633,90 \text{ g/mole}$.

Néanmoins il a des effets néfastes sur la santé.

a. Propriétés toxicologiques

Ce produit peut être absorbé par les voies respiratoires et les voies digestives. Il peut causer des effets aigus et d'irritation au niveau de la peau, les yeux, les voies respiratoires et les voies digestives.

En effet la toxicité des composés solubles de baryum s'il est ingéré se manifeste par les symptômes suivants : salivation excessive, nausées, vomissements, diarrhée, stimulation de tous les muscles suivie de paralysie flasque, troubles du rythme cardiaque (tachycardie et fibrillation ventriculaire), hypertension, hypokaliémie qui est la diminution de la quantité de potassium contenu dans le sang, mort par insuffisance cardiaque ou respiratoire [14].

7. Notion de statistique [15].

A ce niveau nous allons donner quelques notions de statistique afin de simplifier les différents symboles utilisés lors du traitement des données obtenues expérimentalement.

a. 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 :

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

X_i : La mesure

n : Nombre de mesures effectuées.

b. L'étendue

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

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

c. La Variance

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

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

e. Ecart type

L'écart type de l'échantillon, mesure de précision est égale à la racine carrée de la variance.

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

f. Coefficient de variation

Le coefficient de variation se calcule en divisant l'écart type par la moyenne de la série des données, il est souvent exprimée en partie pour mille (‰), ou en pour-cent (%).

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

8. Critère de Validation d'une méthode analytique

Une validation dépend du cadre que l'on se donne (des critères) et se fait toujours en fonction de celui-ci. Par exemple :

- ✓ Valider un protocole de production : on vérifie que les étapes d'un protocole sont bien effectuées lors de la production d'un objet.
- ✓ Valider un travail : on vérifie la cohérence du travail, on regarde s'il ne comporte pas d'erreurs, d'oublis, etc.

Au niveau laboratoire d'analyse, on parle de validation de méthodes d'analyses qui constitue une composante essentielle des mesures à mettre en œuvre pour lui permettre de produire des données analytiques fiables.

La validation au sein du laboratoire permet de vérifier que la méthode est fidèle, juste et robuste ainsi la méthode est jugée valide après avoir mené des tests sur les différents critères de validation. Ces critères sont :

- fidélité
 - Justesse
 - Répétabilité
 - Reproductibilité
 - Linéarité
 - robustesse
 - Limite de détection, Limite de quantification

Une fois la méthode mise en application, le laboratoire doit employer des moyens de contrôle et de raccordement qui permettent de surveiller la qualité des résultats obtenus.

La mise en œuvre de la validation passe par 3 étapes, dans lesquelles figurent des objectifs. Pour remplir ces objectifs, le laboratoire dispose d'outils de validation. Ces outils sont parfois multiples pour un objectif donné, et sont adaptés à différentes situations. Il incombe au laboratoire de faire le choix pertinent des outils, les plus adaptés à la méthode à valider. Le tableau ci-dessous récapitule ces étapes en fonction des objectifs et des outils de validation.

<i>Etapes</i>	<i>Objectifs</i>	<i>Outils de validation</i>
Champs d'application	-Définir les matrices analysables -Définir la gamme analysable	Limite de détection et de quantification
Erreur systématique ou biais	-Réponse linéaire dans l'échelle des valeurs analysables -Spécificité de la méthode -Justesse de la méthode	- Etude de linéarité -Comparaison à une méthode de référence. -Comparaison à des matériaux de référence -Comparaison inter laboratoire
Erreur aléatoire	Fidélité de la méthode	-Etude de répétabilité -Etude de reproductibilité intra laboratoire

Tableau 3 : *Objectif et fonctionnement des outils de validation*

Avant d'être validée, une méthode d'analyse doit subir une démarche de validation comportant plusieurs étapes, ci après on propose une représentation résumée de ces étapes sous forme d'organigramme [16].

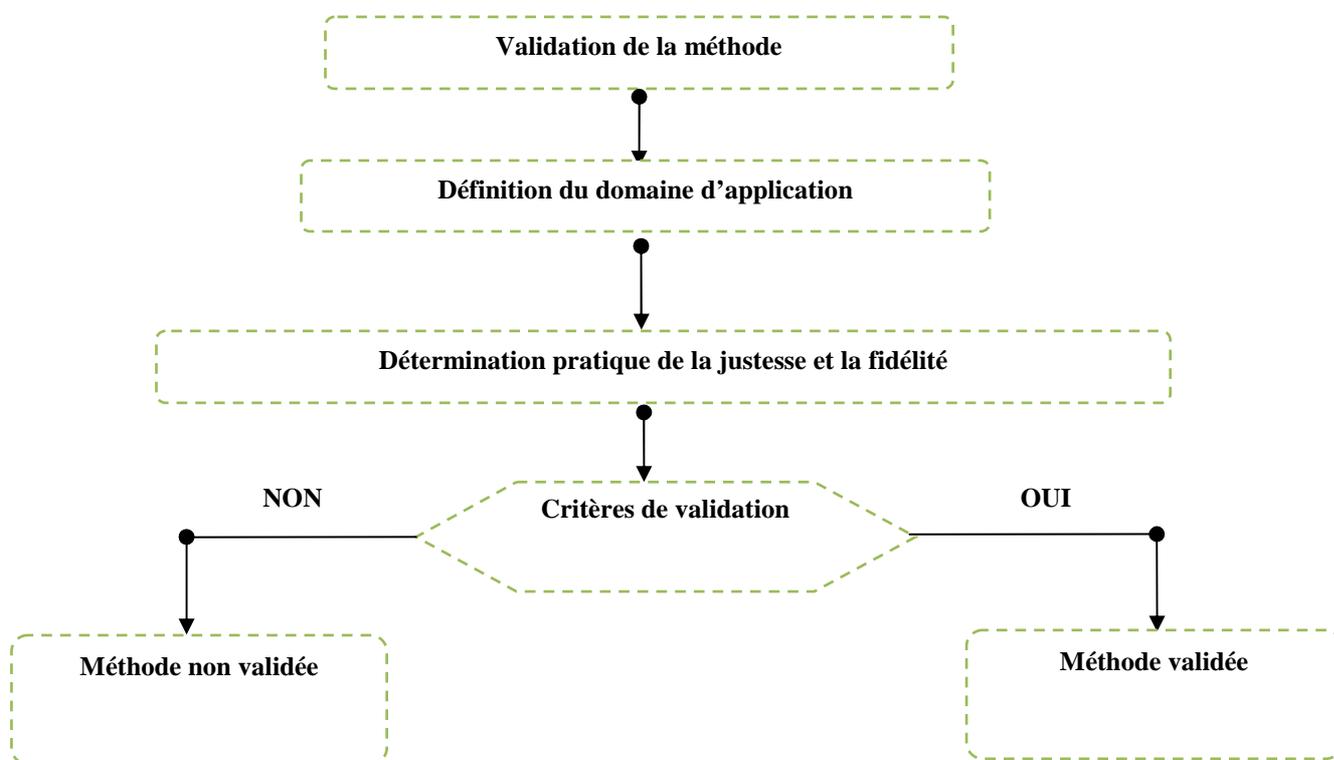


Figure 2 : *Organigramme de la validation d'une méthode d'analyse*

Avant d'entamer notre sujet qui traite la validation d'une méthode d'analyse, on propose quelques définitions souvent rencontrées et qui sont données par des normes internationales.

Dans la première partie de cette optique, on passe le miroir du bout en bout sur les définitions des mots validation, critères de validations tout en faisant un tour d'horizon sur le vocabulaire de la validation.

d. a. Définition de la validation

Validation (définition selon la norme ISO 8402)

Confirmation par examen et apport des preuves tangibles que les exigences particulières pour un usage spécifique prévu sont satisfaisantes

Validation (définition selon la norme NF EN ISO 9000-Déc. 2000)

Confirmation par des preuves tangibles que les exigences pour une utilisation spécifique ou une application prévues ont été satisfaites.

Validation intra-laboratoire d'une méthode d'analyse. (AFNOR V 03 -110)

Action de soumettre une méthode d'analyse à une étude statistique intra laboratoire, fondée sur un protocole normalisé et/ou reconnu, et apportant la preuve que dans son domaine d'application, la méthode d'analyse satisfait les critères de performances préétablies.

Validation d'une méthode d'analyse. (ISO/IEC 17025)

La confirmation par examen et fourniture de preuves réelles que les exigences particulières d'un usage projeté donné sont remplies [17].

Remarque : La norme ISO9000-Déc.2000 représente une modification, elle remplace l'ISO 8402.

e. Définitions des critères de validation [18].

Comme on a indiqué au niveau de la définition du mot validation, c'est une étape qui sert à suivre un ensemble d'opérations et processus afin de répondre à des critères dont l'objectif est de déterminer et d'évaluer la fiabilité et l'efficacité de la méthode proposée. Ces critères sont :

- Domaine d'application
- Seuil de quantification
- Linéarité
- Robustesse
- Seuil de détection
- Fidélité.
- Justesse

Nous proposons des définitions de quelques normes relatives à ces critères :

b-1) Domaine d'application de la méthode. (Réf. WELAC Guide Eurachem N°1-1993)

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

b-2) Domaine d'application de la méthode. (NF ISO 5725-1)

Combinaison entre les différents types de matrice et la gamme de concentration en analyte couverte, à laquelle s'applique la méthode d'analyse.

Le domaine d'application de la méthode d'analyse peut également comporter des avertissements

b-3) Linéarité : (NF ISO 5725-1)

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 l'échantillon pour un laboratoire, cette proportionnalité s'exprime au travers d'une expression mathématique définie a priori.

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 connu (généralement pris égal à 1%).

b-4) Seuil de détection (NF V 03-110)

Plus petite concentration ou teneur de l'analyte pouvant être détectée, mais non quantifiée, dans les conditions expérimentales décrites de la méthode.

b-5) Seuil de quantification (NF V 03-110)

Plus petite concentration ou teneur de l'analyte pouvant être quantifiée avec une incertitude acceptable, dans les conditions expérimentales décrites de la méthode.

b-6) Fidélité (NF ISO 5725-1)

Étroitesse d'accord entre des résultats d'essai indépendants obtenus sous des conditions stipulées :

- ♣ La fidélité dépend uniquement de la distribution des erreurs aléatoires et n'a aucune relation avec la valeur vraie ou spécifiée.
- ♣ La mesure de fidélité est exprimée en termes d'infidélité et est calculée à partir de l'écart type des résultats d'essai. Une fidélité moindre est reflétée par un plus grand écart type.
- ♣ Le terme « Résultats d'essai indépendants » signifie des résultats obtenus d'une façon non influencée par un résultat précédent sur le même matériau d'essai ou similaire. Les mesures quantitatives de la fidélité dépendent de façon critique des conditions stipulées. Les conditions de répétabilité sont des ensembles particuliers de conditions extrêmes.

✓ **Conditions de répétabilité (NF ISO 5725-1)**

Conditions où les résultats d'essai indépendants sont obtenus par la même méthode sur les individus d'essai identiques dans le même laboratoire, par le même opérateur, utilisant le même équipement et pendant un court intervalle de temps

✓ **Limite de répétabilité (ISO 5725/94)**

Valeur en dessous de laquelle est située, avec une probabilité de 95%, la valeur absolue de la différence entre deux résultats d'essais individuels obtenus sous des conditions de répétabilité.

Les limites de répétabilité sont données par les relations suivantes :

- Limite supérieure de répétabilité :

$$\bar{x}_i + t(1 - \alpha/2, \nu) \cdot \sqrt{2} \cdot s_r$$

- Limite inférieure de répétabilité :

$$\bar{x}_i - t(1 - \alpha/2, \nu) \cdot \sqrt{2} \cdot s_r$$

Avec : S_r (Ecart-type de répétabilité)

✓ **Condition de reproductibilité (NF ISO 5725-1)**

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

b-7) Justesse (NF ISO 5725-1)

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

✓

Matériau de référence certifié

Matériau ou substance de référence dont la matrice est proche du domaine d'application de la méthode d'analyse et dont la valeur de référence se trouve dans la gamme des teneurs à mesurer, accompagné d'un certificat, dont une (ou plusieurs) valeur(s) de la (des) propriété(s) a une réalisation exacte de l'unité dans laquelle les valeurs de propriété sont exprimés et pour laquelle chaque valeur certifiée est accompagnée d'une incertitude à un niveau de confiance indiqué

La justesse peut être exprimée par l'erreur relative définie par l'équation suivante :

$$\text{Erreur relative (\%)} = \frac{|V_c - V_0|}{V_c} * 100$$

Ou bien en utilisant un écart normalisé (E_N) défini par :

$$E_N = \left| \frac{\bar{x}_i - x_{réf}}{\sqrt{u_i^2 + u_{réf}^2}} \right|$$

D'où :

u_i : incertitude type associée aux résultats obtenus par le laboratoire

$u_{réf}$ incertitude type associée à la valeur de référence.

9. Les cartes de suivi chronologique [19].

Les cartes de suivi chronologique sont des outils utilisés pour contrôler la stabilité d'une méthode d'analyse dans le temps. Ce ne sont donc pas des outils de validation mais des outils de contrôle de la qualité.

Elles sont conceptuellement simples : un matériau étalon, dont on a déni la teneur moyenne, est analysé régulièrement et les réponses obtenues sont reportées, dans l'ordre chronologique sur un graphique. Si la carte montre qu'il y a des variations autres que celles liées au hasard, autour de la valeur moyenne, on peut supposer que le système de mesure est perturbé. Pour faciliter cette prise de décision, des limites de contrôle sont dessinées de chaque côté de la valeur attendue. Il faut que les réponses restent entre ces limites. En complément, on définit les règles qui permettent de décider si la répartition n'est plus aléatoire et les actions correctrices à entreprendre pour revenir à une situation normale.

Initialement, les cartes de contrôle ont été proposées vers 1920 par Shewart pour le contrôle des processus industriels de fabrication. Le point de départ de ces travaux consiste à supposer qu'un système de mesure est stable s'il ne présente que des variations aléatoires autour d'une valeur de référence et que l'amplitude de ces variations, mesurées en nombre d'écart-types, reste entre des limites fixées. On dit alors qu'il est sous contrôle statistique.

La théorie sous-jacente aux cartes de contrôle est que les mesures obtenues sous maîtrise statistique doivent se répartir selon la loi normale. Celles qui sont en dehors des limites de contrôle sont des mesures qui ont une très faible probabilité d'existence et sont équivalentes à des données aberrantes.

D'un point de vue pratique, on prend comme valeur cible la moyenne arithmétique du matériau de référence, calculée sur un grand nombre de répétitions. On peut aussi utiliser un matériau ayant servi dans un essai d'aptitude. Les limites de contrôle supérieur et inférieur (LCS et LCI) vont être calculées de façon différente si chaque point est obtenu à l'aide d'une seule mesure ou de m répétitions. En effet, il est souvent conseillé d'utiliser un contrôle basé sur des mesures répétées, plutôt que sur des mesures isolées.

Pour un contrôle basé sur une mesure isolée on définit les limites de contrôle et d'alarme de la façon suivante :

Avec s écart-type défini par :

$$\begin{aligned} \text{LCS} &= \bar{X} + 3s & \text{LCI} &= \bar{X} - 3s \\ \text{LAS} &= \bar{X} + 2s & \text{LAI} &= \bar{X} - 2s \end{aligned}$$

$$s = \sqrt{\frac{\sum (X_i - \bar{X})^2}{(n-1)}}$$

Pour un contrôle basé sur m répétitions les limites de contrôle sont définies par :

$$\begin{aligned} \text{LCS} &= \bar{X} + 3 \frac{S}{\sqrt{m}} \\ \text{LCI} &= \bar{X} - 3 \frac{S}{\sqrt{m}} \end{aligned}$$

Avec \bar{X} moyenne défini par :

$$\bar{X} = \frac{\sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m X_{ij}}{n \cdot m}$$

S écart-type :

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m (X_{ij} - \bar{X}_i)^2}{(m-1)n}}$$

Il est évident qu'un contrôle basé sur des répétitions sera plus efficace mais aussi plus coûteux. Il n'est justifié que dans

le cas où les mesures sont rapides et simples, c'est pourquoi on le met en place pour des mesures physiques, telles que des mesures de température ou des pesées.

10. L'Anova [20].

a. Définition et condition

L'analyse de la variance à un critère de classification a pour but la comparaison des moyennes de n_A populations, à partir d'échantillons aléatoires et indépendants prélevés dans chacune d'elles. Ces populations sont en général des variantes (ou niveaux n_a) d'un facteur contrôlé (ou facteur A) de variation.

➤ Conditions

1. le paramètre étudié suit une distribution normale
2. les variances des populations sont toutes égales (HOMOSCEDASTICITE)
3. les échantillons sont prélevés aléatoirement et indépendamment dans les populations

➤ Procédure de calcul d'une ANOVA

1. Déterminer si les échantillons varient de la même manière
2. Si nous démontrons l'homogénéité des variances, alors, nous pouvons comparer les moyennes de ces échantillons.

a-1) Homoscédasticité: Test de Hartley

Le test de Hartley est utilisé lorsqu'il faut comparer des variances calculées à partir d'échantillons possédant des nombres identiques d'individus.

Dans le cas d'une ANOVA, le test de Hartley est utilisé pour vérifier que tous les échantillons d'une expérience (s'ils ont des nombres d'individus identiques) ont des variances qui sont comparables. Ceci est indispensable pour s'assurer que les échantillons proviennent effectivement d'une même population de départ, et que si le facteur de variation utilisé dans l'expérience a eu un effet sur les données, il a bien induit une modification de moyenne, mais pas de variance.

a-2) Homoscédasticité: Test de Fisher

Le test de Fisher est utilisé lorsque qu'il faut comparer 2 variances de deux échantillons possédant des nombres différents d'individus.

11. Les tests statistiques [15].

a. Test d'homogénéité des variances

Le test de Cochran permet de vérifier (à un risque α choisi) l'homogénéité des variances des valeurs individuelles, c'est-à-dire de vérifier que ces variances sont peu différentes entre elles. Le test de Cochran consiste à comparer le critère de Cochran de ces variances avec celui lu sur la table correspondante à un risque α . Soit un ensemble de p variance S_i^2 , toutes calculées à partir du même nombre n de résultats de réplique.

Le critère de Cochran est :

$$C = \frac{S_{\max}^2}{\sum_{i=1}^p S_i^2}$$

S_i^2 : Variance calculée à partir de n résultats d'un même groupe i

S_{\max}^2 : Ecart-type maximal de l'ensemble des p S_i^2

Le critère de Cochran ne teste que la plus forte valeur d'un ensemble de variances (ou ses écart types associés) et est donc un test unilatéral de valeur aberrante.

Le test de Cochran correspond à vérifier l'inégalité suivante : $C < C(n, p)$ est lu sur la table de Cochran en fonction du risque $\alpha = 5\%$ du nombre de répétitions (n) et du nombre de groupe p.

b. Test de Student

La loi de Student est notamment utilisée pour: la comparaison d'une variable (ex. moyenne) à une valeur de référence donnée (A) :

$$\frac{|X - A|}{S} \leq t_{(p, v)}$$

(Avec $p = 1 - \alpha$; avec α = risque de 1^{ère} espèce)

La comparaison de deux variables s'effectue selon la relation suivante :

$$\frac{|\bar{X}_1 - \bar{X}_2|}{\sqrt{S_1^2 + S_2^2}} \leq t_{(p_1, v_2)}$$

(Avec $p = 1 - \alpha$; avec α = risque de 1^{ère} espèce)

c. Test de normalité

c-1) Définition

Une variable aléatoire quantitative est dite normale quand ses variations résultent de causes :

- ✘ Nombreuses
- ✘ Indépendantes
- ✘ Aucune prépondérante par rapport à l'ensemble
- ✘ Additives

c-2) Importance de la normalité

Pour une méthode de mesure, c'est important de vérifier la normalité car :

- ✘ c'est la seule façon de prouver que les grandeurs d'influence (causes de variation du résultat) sont suffisamment maîtrisées.
- ✘ C'est à cette condition qu'on peut utiliser l'écart-type pour :
 - ✘ Encadrer une mesure
 - ✘ Comparer des moyennes
 - ✘ Donner des garanties au client sur la qualité

- ✘ Utiliser des seuils d'alerte pour détecter les dérèglages
- ✍ Si le contrôle n'est pas normal, cela signifie la plupart du temps que certaines grandeurs d'influence ne sont pas suffisamment maîtrisées et alors le rôle du statisticien est d'aider l'expérimentateur à :
 - ✘ Trouver les grandeurs d'influences perturbantes
 - ✘ Imaginer des solutions techniques permettant de mieux maîtriser ces grandeurs d'influence.

Vérifier qu'avec ces modifications techniques, on obtient bien des distributions normales lorsqu'on effectue des répétitions de la mesure sur le même échantillon.



Partie III :
Partie expérimentale



1. Méthode d'analyse de carbone total par volumétrie (dosage en retour) [21]

a. Principe

Oxydation du carbone organique par une solution titrée de bichromate de potassium, à chaud en milieu acide sulfurique. Titration du bichromate en excès : addition du sel ferreux.

Dosage en retour de l'excès de sel ferreux par le bichromate titré en présence de la diphenylamine Sulfonate de baryum, indicateur d'oxydoréduction.

b. Domaine d'application

Dans le laboratoire central de l'OCP, on effectue l'analyse du carbone organique par volumétrie (dosage en retour) sur un échantillon de phosphate KO9.

Cette méthode est utilisée pour déterminer le pourcentage de carbone organique dans les phosphates minéraux

c. Réactifs

c-1) Acide sulfurique à 85 %

L'acide sulfurique libère les ions H^+ pour rendre le milieu suffisamment acide.

Ainsi l'ion bichromate puisse agir avec une vitesse notable selon la réaction suivante :



c-2) Acide phosphorique concentré 85 % $d = 1.71$

L'ajout des ions phosphates a pour objet de complexer l'ion Fe^{3+} et faire disparaître sa coloration brune.

c-3) Fer II sulfate d'ammonium 0.1N.

Dissoudre dans une fiole jaugée de 1000 ml 39,214 g de sulfate ferreux et d'ammonium $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2,6H_2O$ dans le minimum d'eau distillée, ajouter 27 ml d'acide sulfurique concentré, compléter le volume au trait de jauge avec de l'eau distillée et homogénéiser.

La réaction s'effectue facilement entre les ions ferreux et celle de bichromate selon l'équation suivante :



c-4) Bichromate de potassium 0.1N.

Cette solution peut être préparée, soit à partir du bichromate de potassium cristallisé sec (4,9033 g de $K_2Cr_2O_7$ par litre), soit par dilution de solution titrée prête à l'emploi.



c-5) Diphénylamine Sulfonate de baryum

Solution aqueuse à 1 g/l. (si la solution n'est pas limpide, chauffer doucement avec agitation puis filtrer).

- L'ortho-phénanthroline ferreuse peut convenir en milieu $\text{H}_2\text{SO}_4 > 4\text{N}$
- la diphénylamine Sulfonate de baryum (DASB) convient en général (mais ne fonctionne bien qu'en milieu Fe^{++})

d. d. Appareillage

- Matériels courant de laboratoire
- Fiole conique de 100 ml à col rodé
- Bain-marie

e. e. Mode opératoire

Dans une fiole conique à col rodé de 100 ml, introduire une prise d'essai d'environ 0,2 g de phosphates, (les prises d'essai sont fonction de la teneur présumée en carbone organique)

e-1) Oxydation du carbone organique

- Introduire dans la fiole conique contenant la prise d'essai, 20 ml de bichromate de potassium titré (mesurés à la pipette) puis 25 ml d'acide sulfurique
- Faire un essai à blanc dans les mêmes conditions, pour toute la série d'essais.
- Placer les fioles coniques (essais et essais à blanc) dans un Bain-marie réglé à 80 °C pendant 30 mn.
- Laisser refroidir à température ambiante
- Compléter le volume à 200 ml avec de l'eau distillée. Ajouter 25 ml (mesurée à la pipette de précision) de la solution de sulfate ferreux, 10 ml d'acide phosphorique et une ou deux gouttes de diphénylamine Sulfonate de baryum.
- Titrer par le bichromate 0.1 N jusqu'au virage de l'indicateur du vert pâle au pourpre, (ajouter si nécessaire quelques gouttes d'indicateur immédiatement avant le virage).
- Noter le volume de bichromate utilisé (V_0 pour l'essai à blanc, V_1 pour l'essai)

f. Expressions des résultats

Volume de bichromate consommé :

V_0 = volume de bichromate versé, dans le cas de l'essai à blanc (ml)

V_1 = volume de bichromate versé, dans le cas de l'essai (ml)

V'_0 = volume de bichromate consommé lors de l'oxydation, dans le cas de l'essai à blanc (ml)

V'_1 = volume de bichromate consommé lors de l'oxydation, dans le cas de l'essai (ml)

N_1 = titre de la solution de bichromate (normalité)

N_2 = titre de la solution de fer ferreux (normalité)



Les volumes de bichromate, V_0 et V_1 , consommés lors de l'oxydation sont donnés par :

Essai à blanc :
$$V'_0 N_1 + 25 N_2 = 20 N_1 + V_0 N_1$$

Essai :
$$V'_1 N_1 + 25 N_2 = 20 N_1 + V_1 N_1$$

Soit :
$$\begin{aligned} V'_0 &= (20 + V_0) - 25 N_2 / N_1 \\ V'_1 &= (20 + V_1) - 25 N_2 / N_1 \end{aligned}$$

Le volume de bichromate consommé par l'oxydation du carbone organique présent dans la prise d'essai, déduction de l'essai à blanc est :

$$V = V'_1 - V'_0 = V_1 - V_0$$

La teneur en carbone organique de l'échantillon est donnée par la formule :

$$\text{C.organique en\%} = \frac{V \times N_1 \times 0,003 \times 100}{E}$$

E = masse de la prise d'essai en grammes

V = volume de bichromate consommé ($V = V_1 - V_0$)

N = titre du bichromate ($N_1 = 0.1 \text{ N}$)

Avec : 1 ml de bichromate N correspond à 3 mg de carbone organique.

Si $N_1 = 0.1 \text{ N}$

$$\text{C.organique en\%} = \frac{0,03 (V_1 - V_2)}{E}$$

Remarque

Ces méthodes sont applicables pour les échantillons exempts des espèces chimiques réductrices autres que le carbone organique.

Le volume de bichromate consommé par l'essai à blanc doit être faible (n_0 inférieur à 5.5 ml environ).

Si le volume consommé V'_0 est trop grand, recommencer la série d'essai après avoir vérifié les réactifs utilisés.



Le volume de bichromate consommé par l'essai ne doit pas être grand (V_1 inférieur à 10 ml, N_1 inférieur à 15 ml environ). Si le volume consommé V_1 est trop grand, recommencez l'essai en choisissant une prise d'essai.

2. Résultats et discussions

a. Fidélité

Les conditions prescrites peuvent être soit les conditions de répétabilité soit les conditions de reproductibilité. Dans ce cas, l'étude de la fidélité pour l'évaluation d'une méthode d'analyse correspond à celle de la répétabilité et de la reproductibilité intralaboratoire.

On prend une série de 21 mesures déterminées dans des conditions de répétabilité, le tableau 4 donne les résultats de dosage de carbone organique par volumétrie

<i>Taux de carbone organique totale en ppm</i>							
Date	Essais N°1	Essais N°2	Essais N°3	Effectifs	Moyenne	Ecart type	Variance
25/03/2011	0,144	0,149	0,145	3	0,146000	0,00265	0,00000700
28/03/2011	0,1433	0,1432	0,1428	3	0,143100	0,00026	0,00000007
29/03/2011	0,1549	0,15	0,1554	3	0,153433	0,00298	0,00000890
30/03/2011	0,1638	0,1598	0,163	3	0,162200	0,00212	0,00000448
31/03/2011	0,1763	0,1759	0,176	3	0,176067	0,00021	0,00000004
01/04/2011	0,1616	0,1614	0,1612	3	0,161400	0,00020	0,00000004
04/04/2011	0,1793	0,1781	0,1783	3	0,178567	0,00064	0,00000041
						0,00906	

b. Tableau 4 : Détermination de carbone organique par méthode volumétrique

Pour tester les variances on utilise le test de Cochran qui permet d'identifier une ou des variances suspectes ou aberrantes dont la valeur est exceptionnellement faible ou forte vis-à-vis des autres p variances (p : nombre de séries et n : nombre des résultats d'essais de la série i).

S_i^2 : Variance calculée à partir de n résultats d'un même groupe i

S_{max}^2 : Ecart-type maximal de l'ensemble des p S_i^2

$$C = \frac{S_{max}^2}{\sum_{i=1}^p S_i^2}$$

Test

➔ Si le facteur de C calculé est inférieur à C_{crit} avec un risque α de 5% alors la variance testée est considérée comme correcte.

➔ Dans le cas contraire, la variance est dite suspecte ou aberrante selon le seuil considéré (α : 5% ou 1%) et les valeurs de la série incriminée doivent être alors testées.



	Valeurs obtenues	Valeur critique de C_f 1%	Valeur critique de C_f 5%
Somme des variances	0,00002095		
Variance max	0,00000890		
C_f Observé	0,424980111	0,536	0,445
Variance de répétabilité	0,00000299		
Variance entre les moyennes	8,21171E-05		
Ecart type de répétabilité	0,001729988		

Tableau 5 : *vérification du test de Cochran*

Interprétation :

On a C_f observé (0,425) est inférieur au facteur lu avec un risque α de 5% alors les variances sont homogènes.

3. Analyse par combustion catalytique à haute température combinée à un détecteur infrarouge (Appareil TOC) [22].

a. Principe

Le dosage du carbone organique total (dans les échantillons acidifiés) est déduit par la différence du carbone organique total (CT) : dégagé par combustion dans un four de 750 à 1100°C en présence d'un catalyseur platine et du carbone inorganique (CI) : dégagé par l'ajout de H_3PO_4 2%. Le CO_2 formé est entraîné vers un détecteur infra-rouge par un courant d'air ou d'oxygène de débit de 125 à 250ml/min.

L'absorbance mesurée est en relation avec $COT = CT - CI$ en carbone organique dans l'échantillon.

b. Objet

Préparation de l'échantillon en milieu acide, oxydation par combustion (CT) et par ajout H_3PO_4 (CI) détermination par spectrophotomètre infrarouge du CO_2 dégagé.

c. c. Domaine d'application

-Phosphates minéraux K09.

d. Réactifs et standards

d-1) Réactifs

Eau distillée : Utiliser de l'eau exempte de CO_2 .

Préparation de la solution à 2% d'acide phosphorique pour le réacteur CI : Diluer 23.5 ml d'acide phosphorique 85% à 1000 ml avec de l'eau distillée exempte de carbone et mélanger.

d-2) Standards

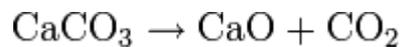
Carbonate de calcium pour CI

Propriétés chimiques



Formule brute	CaCO ₃
Masse molaire	100,087 ± 0,006 g·mol ⁻¹ C 12 %, Ca 40,04 %, O 47,96 %
Propriétés physiques	
T° fusion	(décomposition) : 825 °C
T° ébullition	décomposition
Solubilité	dans l'eau : nulle
Masse volumique	2,7–2,9 g·cm ⁻³
Thermochimie	
S ⁰ _{solide}	93 J/mol·K
Δ _f H ⁰ _{liquide}	-1154 kJ/mol
Δ _f H ⁰ _{solide}	-1207 kJ/mol

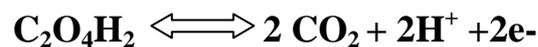
A partir de 800 °C, le carbonate de calcium forme une réaction fortement endothermique :



Acide oxalique pour CT

Propriétés chimiques	
Formule brute	COOHCOOH, 2H ₂ O
Masse molaire	126,07 g·mol ⁻¹ C 19 %, H 4,76 %, O 76 %
Propriétés physiques	
T° fusion	101-102°C
T° ébullition	150°C
Solubilité	14g/100ml à 20°C

L'acide oxalique se décompose en libérant 2 molécules de gaz de dioxyde de carbone :



d-3) Préparation des standards

Standards CT :

- S1 : peser dans une capsule de quartz une quantité entre 4 et 8mg d'acide oxalique hydraté.
- S2 : peser dans une capsule de quartz une quantité entre 10 et 15 mg d'acide oxalique hydraté.
- S3 : peser dans une capsule de quartz une quantité entre 20 et 30mg d'acide oxalique hydraté.

Standards CI :

- S1 : peser dans un tube une quantité entre 4 et 10mg de bicarbonate de calcium.
- S2 : peser dans un tube une quantité entre 15 et 20mg de bicarbonate de calcium.
- S3 : peser dans un tube une quantité entre 20 et 30mg de bicarbonate de calcium.

e. Appareillage

- Matériels courant de laboratoire.
- Four CI et four CT
- Unité de réaction et de détection.
- Micro ordinateur
- Logiciel de traitement des donnés.



f. Expression et résultats

Le signal analogique émis par le détecteur est traité par un système d'acquisition de données sur micro ordinateur, qui permet une meilleure précision et le calcul automatique rapide des résultats par rapport à des solutions étalons (dont la matrice sera ajustée à celle des échantillons).

4. Résultats et discussions

a. L'Anova

L'Anova a pour but d'effectuer la comparaison des moyennes de nA populations, à partir des échantillons aléatoires et indépendants prélevés dans chacune d'elles dans des conditions de :

- Le paramètre étudié suit une distribution normale
- Les variances des populations sont toutes égales (*Homoscédasticité*)
- Les échantillons sont prélevés aléatoirement et indépendamment dans les populations

Les populations étudiées dans notre cas sont les standards CI et CT.

a-1) Résultats pour le standard de CI

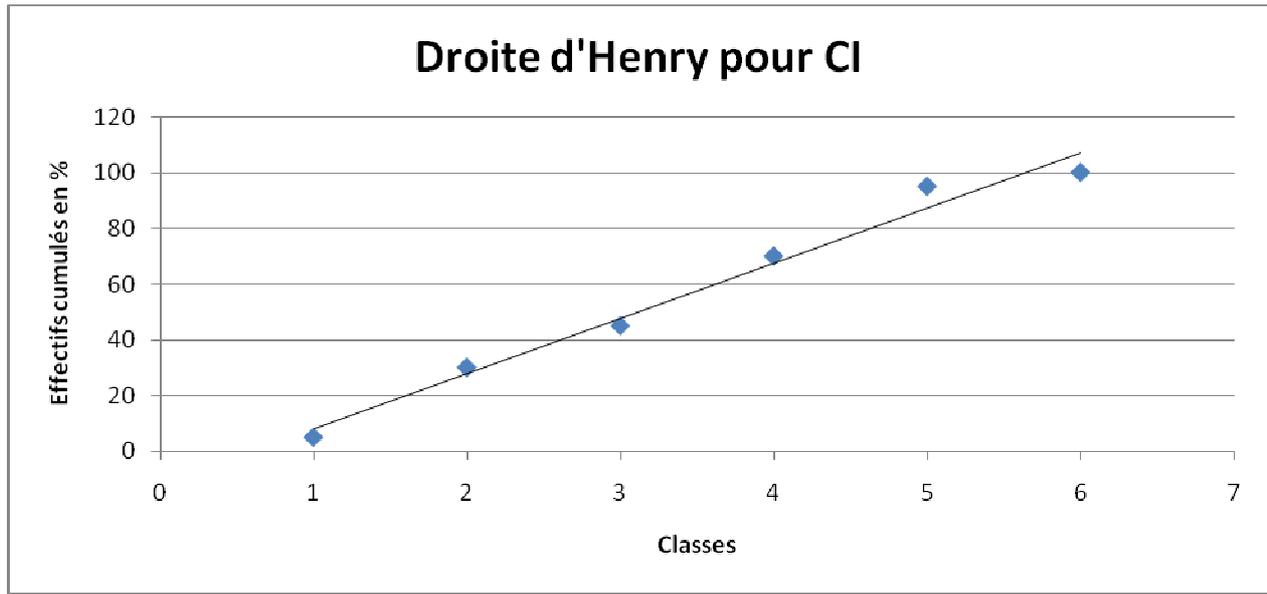
i. Test de normalité

On va tester la normalité des essais de standard CI par le moyen de droits de Henry.

N° de classes	Limites de classes	effectifs	effectifs cumulés	effectifs cumulés%	étendue	Nombre de classes	intervalle de classes
1	[11,82-11,88[1	1	5	0,3	5,293398986	0,055667436
2	[11,88-11,94[5	6	30			
3	[11,94-12,00[3	9	45			
4	[12,00-12,06[5	14	70			
5	[12,06-12,12[5	19	95			
6	[12,12-12,18[1	20	100			



Tableau 6 : *l'ensemble des résultats nécessaires pour tracer la droite d'Henry*



D'après la droite d'Henry, on remarque que les résultats sont plus au moins linéaires.

Interprétation :

Donc après la linéarité de la droite d'Henry on peut dire que la population de standard CI suit une distribution normale.

ii. Teste de Student

On prélève aléatoirement et indépendamment une séries de 20 mesures de standard de CI (CaCO_3). Les résultats sont regroupés dans le tableau suivant :



Valeurs expérimentale en ppm	Moyenne (\bar{m} ou \bar{X})	valeur théorique (m_0)
11,8200	11,9915	12
11,8800		
11,8900		
11,9100		
11,9200		
11,9200		
11,9400		
11,9500		
11,9700		
12,0000		
12,0100		
12,0100		
12,0200		
12,0300		
12,0600		
12,0800		
12,1000		
12,1000		
12,1000		
12,1200		

Tableau 7 : l'ensemble des essais de standard CI

La valeur théorique est calculée à partir de rapport de masses molaires :

$$\text{Valeur théorique} = \frac{M(\text{C})}{M(\text{Ca}) + M(\text{C}) + 3M(\text{O})} \times 100$$

Pour comparer ~~entre ces deux méthodes on va utiliser le test de Student~~ (comparaison entre deux moyennes) :

- Hypothèse nulle $H_0: m = m_0$
- Hypothèse $H_1: m \neq m_0$

On calcule et on vérifie si la valeur calculé est inclus dans l'intervalle par la relation suivante :

$$\left| t_{\text{exp}} = \frac{\bar{X} - m_0}{\frac{s}{\sqrt{n}}} \right| > t_{\frac{\alpha}{2}, n-1} = t_{0,025, n-1}$$

Avec $t_{\alpha/2, n-1}$ lue sur la table de St



\bar{X}	m_0	n	S
11,9915	12	20	0,08622339

Tableau 8: *l'ensemble des résultats nécessaires pour le test de Student*

t_{exp}	0,44086824
t_{th}	2,43344021

Tableau 9 : *Résultats du test de Student pour CI*

Interprétation :

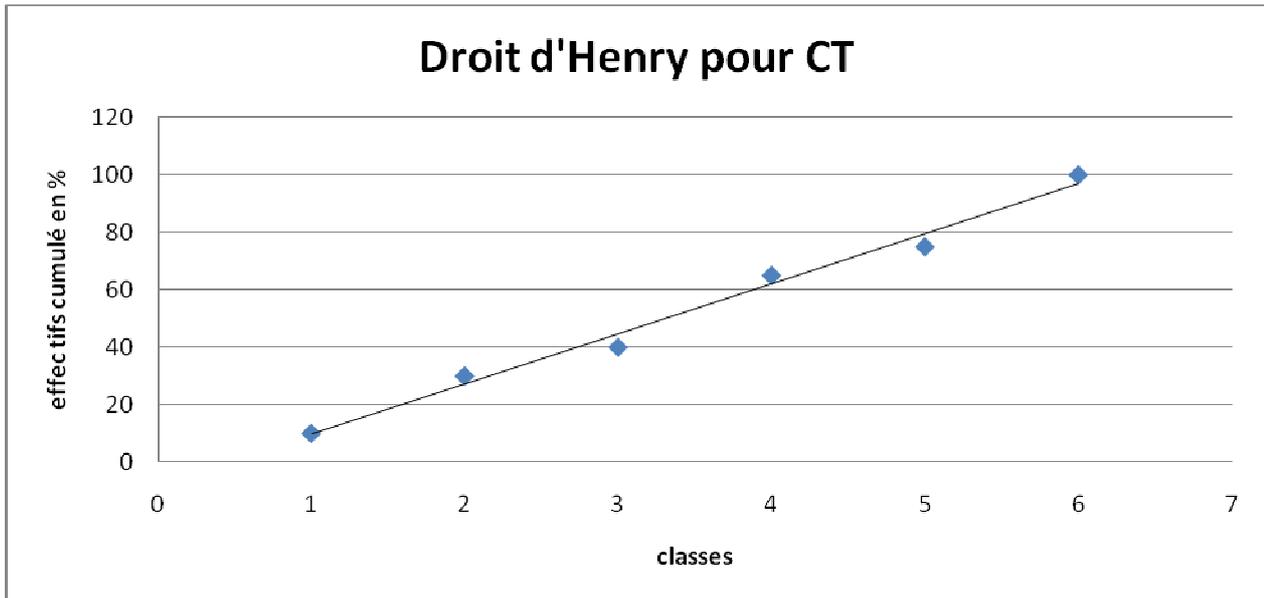
- On a t_{exp} (0,44086824) est dans l'intervalle $|\pm 2,43344021|$, donc on rejette l'hypothèse H_1 et on garde H_0 .
→ Donc les deux moyenne sont égaux ($m=m_0$).

a-2) Résultats pour le standard de CT
i. Test de normalité

On va tester la normalité des essais de standard CT par le moyen de droits de Henry.

N° de classes	Limites de classes	effectifs	effectifs cumulés	effectifs cumulés%	étendue	Nombre de classes	intervalle de classes
1	[18,88-18,92[2	2	10	0,4	5,29339899	0,04533949
2	[18,92-19,96[4	6	30			
3	[19,96-19,00[2	8	40			
4	[19,00-19,04[5	13	65			
5	[19,04-19,08[2	15	75			
6	[19,08-19,13[5	20	100			

Tableau 10 : *l'ensemble des résultats nécessaires pour tracer la droite d'Henry*



D'après la droite d'Henry, on remarque que les résultats sont plus au moins linéaires.

Interprétation :

Donc après la linéarité de la droite d'Henry on peut dire que la population de standard CT suit une distribution normale.

i. Teste de Student

On prélève aléatoirement et indépendamment une séries de 20 mesures de standard de CT ($C_2O_4H_2, 2H_2O$). Les résultats sont regroupés dans le tableau suivant :

Valeurs expérimentale en ppm	Moyenne (m ou \bar{X})	valeur théorique (m_0)
18,8800	19,0105	19,05



18,9100		
18,9200		
18,9200		
18,9400		
18,9500		
18,9700		
18,9900		
19,0000		
19,0100		
19,0100		
19,0200		
19,0300		
19,0600		
19,0700		
19,0800		
19,1000		
19,1100		
19,1200		
19,1200		

Tableau 11 : *l'ensemble des essais de standard CT*

La valeur théorique est calculée selon le rapport de masses molaires :

$$\text{Valeur théorique} = \frac{2M(\underline{C})}{2M(\underline{C}) + 6M(\underline{O}) + 4M(\underline{H})} \times 100$$

Pour comparer entre ces deux méthodes on va aboutir à utiliser le test de Student (comparaison entre deux moyennes) :

- Hypothèse nulle $H_0: m = m_0$
- Hypothèse $H_1: m \neq m_0$

On calcule et on vérifie si la valeur calculé est inclus dans l'intervalle par la relation suivante :

$$\left| t_{\text{exp}} = \frac{\bar{X} - m_0}{\frac{s}{\sqrt{n}}} \right| > t_{\frac{\alpha}{2}, n-1} = t_{0,025, n-1}$$

Avec $t_{\alpha/2, n-1}$ lue sur la table de Student

\bar{X}	m_0	n	S
19,0105	19,05	20	0,07521723

Tableau 12 : *l'ensemble des résultats nécessaires pour le test de Student*

t_{exp}	2,3485227
t_{th}	2,43344021



Tableau 13 : Résultats du test de Student pour CT

Interprétation :

- On a $t_{exp}(2,3485227)$ est dans l'intervalle $|\pm 2,43344021|$, donc on rejette l'hypothèse H_1 et on garde H_0 .
- Donc les deux moyennes sont égales ($m=m_0$).

b. Fidélité

Les conditions prescrites peuvent être soit les conditions de répétabilité soit les conditions de reproductibilité. Dans ce cas, l'étude de la fidélité pour l'évaluation d'une méthode d'analyse correspond à celle de la répétabilité et de la reproductibilité intralaboratoire.

On prend une série de 21 mesures déterminées dans des conditions de répétabilité, le tableau 15 donne les résultats de dosage de carbone organique par l'analyseur de TOC

<i>Taux de carbone organique total en ppm</i>							
Date	Essais N°1	Essais N°2	Essais N°3	Effectifs	Moyenne	Ecart type	Variance
25/04/2011	0,178	0,179	0,177	3	0,178000	0,00100	0,00000100
26/04/2011	0,1733	0,1732	0,1728	3	0,173100	0,00026	0,00000007
27/04/2011	0,1749	0,173	0,1754	3	0,174433	0,00127	0,00000160
28/04/2011	0,1778	0,1798	0,178	3	0,178533	0,00110	0,00000121
29/04/2011	0,1763	0,1759	0,176	3	0,176067	0,00021	0,00000004
02/05/2011	0,1816	0,1814	0,1812	3	0,181400	0,00020	0,00000004
03/05/2011	0,1793	0,1781	0,1783	3	0,178567	0,00064	0,00000041
						0,00468	

b. Tableau 14 : Détermination de carbone organique par méthode d'analyseur de TOC

Pour tester les variances on utilise le test de Cochran qui permet d'identifier une ou des variances suspectes ou aberrantes dont la valeur est exceptionnellement faible ou forte vis-à-vis des autres p variances (p : nombre de séries et n : nombre des résultats d'essais de la série i).

$$C = \frac{S_{max}^2}{\sum_{i=1}^p S_i^2}$$

S_i^2 : Variance calculée à partir de n résultats d'un même groupe i

S_{max}^2 : Ecart-type maximal de l'ensemble des p S_i^2

Test

- Si le facteur de C calculé est inférieur ou égal au facteur lu avec un risque α de 5% alors la variance testée est considérée comme correcte.
- Dans le cas contraire, la variance est dite suspecte ou aberrante selon le seuil considéré (α : 5% ou 1%) et les valeurs de la série incriminée doivent être alors testées.

	Valeurs obtenues	Valeur critique de C_r 1%	Valeur critique de C_r 5%
Somme des variances	0,00000438		
Variance max	0,00000160		



C_f Observé	0,365779468	0,536	0,445
Variance de répétabilité	0,00000063		
Variance entre les moyennes	2,19342E-05		
Ecart type de répétabilité	0,000791322		

Tableau 15 : vérification du test de Cochran

Interprétation :

On a C observé (0,366) est inférieur au facteur lu avec un risque α de 5% alors les variances sont homogènes.

c. Justesse

Nous avons effectué des analyses sur des échantillons de Phosphate d'une concentration de 0,16 ppm de TOC .Les résultats de ces essais sont donnés dans le tableau suivant :

Essai	TOC en ppm
E1	0,15
E2	0,17
E3	0,14
E4	0,17
E5	0,15
E6	0,17
E7	0,17
E8	0,17
Moyenne	0,16125
Variance	0,00015536

Tableau 16 : Détermination de l'écart normalisé

Le test de justesse utilisé pour notre cas fait intervenir un écart normalisé (E_N) défini par :

$$E_N = \left| \frac{\bar{x}_i - x_{réf}}{\sqrt{u_i^2 + u_{réf}^2}} \right|$$

u_i : incertitude type associée aux résultats obtenus par le laboratoire

$u_{réf}$ incertitude type associée à la valeur de référence.

$$E_N = 0,05304248$$

Interprétation :

L'écart normalisé calculé étant inférieur à 2, l'erreur est considérée comme non significative.



→ donc la méthode est juste

d. Carte de suivi chronologique de la qualité de l'échantillon

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 suivi chronologique par variable.

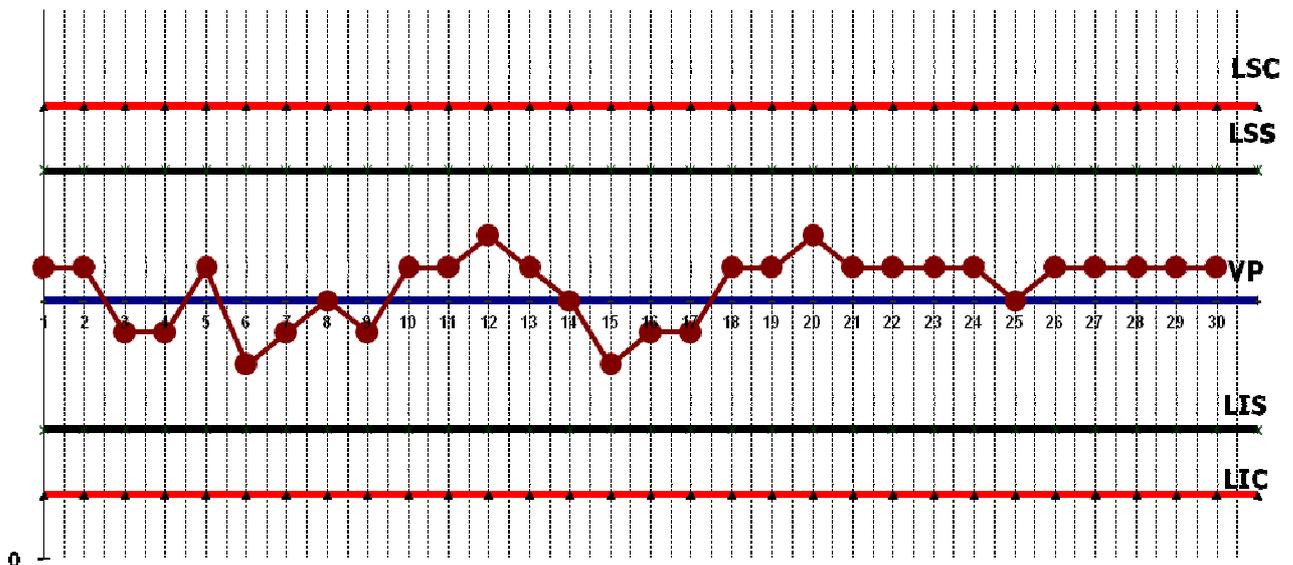
c. On a tracé la carte de suivi chronologique de la qualité de l'échantillon d'une série de 30 analyses, effectuées dans des conditions de reproductibilité en changeant l'opérateur et les jours.

Carte de suivi chronologique de l'échantillon

QC : Carte de Contrôle

Méthode "MA-11-U.TOC"

Echantillon de contrôle qualité



- LIC : Limite Inférieure de Contrôle = $VP - 3 \cdot \text{Ecart type}$
- LSC : Limite Supérieure de Contrôle = $VP + 3 \cdot \text{Ecart type}$
- LSS : Limite Supérieure de Surveillance = $VP + 2 \cdot \text{Ecart type}$
- LIS : Limite Inférieure de Surveillance = $VP - 2 \cdot \text{Ecart type}$
- VP : Valeur présumée, dans notre cas elle est égale à 0,16 ppm

Interprétation :

Dans cette carte de contrôle, on remarque que tous les points sont inclus entre les limites supérieures et inférieures de contrôles (LSC, LIC, LIS et LIC) donc notre échantillon est bien contrôlé



5. Comparaison de la méthode alternative et méthode de référence

a. Plan d'expérience type C [18]

Il permet de comparer la répétabilité de la méthode alternative à la méthode de référence à travers des échantillons analysés plusieurs fois par les deux méthodes.

Pour réaliser notre plan, on effectue $n_i=7$ pour chaque échantillon avec la méthode alternative (appareil) et $m_i=7$ répétitions avec la méthode de référence (méthode volumétrique) de la façon suivante :

<u>Méthode alternative</u>							
	Répétitions			Effectifs	Moyenne	Variance	
Echantillon	1	2	3	f_i	\bar{x}_i	$S_{2i}(x)$	
1	0,178	0,179	0,177	3	0,178	0,000001	
2	0,1733	0,1732	0,1728	3	0,1731	7E-08	
3	0,1749	0,173	0,1754	3	0,17443333	1,6033E-06	
4	0,1778	0,1798	0,178	3	0,17853333	1,2133E-06	
5	0,1763	0,1759	0,176	3	0,17606667	4,3333E-08	
6	0,1816	0,1814	0,1812	3	0,1814	4E-08	
7	0,1793	0,1781	0,1783	3	0,17856667	4,1333E-07	
<u>Méthode de référence</u>							
	Répétitions			Effectifs	Moyenne	Variance	Différence
Echantillon	1	2	3	f_i	\bar{z}_i	$S_{2i}(z)$	$d_i = \bar{x}_i - \bar{z}_i$
1	0,144	0,149	0,145	3	0,146	7E-06	0,032
2	0,1433	0,1432	0,1428	3	0,1431	7E-08	0,03
3	0,1549	0,15	0,1554	3	0,15343333	8,9033E-06	0,021
4	0,1638	0,1598	0,163	3	0,1622	4,48E-06	0,01633333
5	0,1763	0,1759	0,176	3	0,17606667	4,3333E-08	0
6	0,1616	0,1614	0,1612	3	0,1614	4E-08	0,02
7	0,1793	0,1781	0,1783	3	0,17856667	4,1333E-07	0

Tableau 17 : Organisation des essais pour le plan C

b. Répétabilité de la méthode alternative par rapport à la méthode de référence

c. La répétabilité est évaluée par un écart type de répétabilité $s_r(x)$ et $s_r(z)$ respectivement pour la méthode alternative et la méthode de référence si on montre que la répétabilité est jugée constante dans le domaine d'application de la méthode.

b-1) Vérification de la stabilité de la répétabilité dans un domaine d'application de la méthode

A partir de 3 mesures répétées 7 fois sur l'échantillon, on calcule la variance de l'échantillon selon l'équation :



$$s_i^2(x) = \frac{\sum_{j=1}^{n_i} (x_{ij} - \bar{x}_i)^2}{n_i - 1}$$

A partir de la variance de l'échantillon on identifie $s_{\max}^2(x)$ puis on effectue le test de Cochran

$$C_{x \text{ obs}} = \frac{s_{\max}^2(x)}{\sum_{i=1}^p s_i^2(x)}$$

La stabilité de la répétabilité s'effectue en comparant $C_{x \text{ obs}}$ à C_x la valeur critique de la table de Cochran avec risque d'erreur de 1%

La règle de discision

- Si $C_{x \text{ obs}}$ est inférieur ou égale à C_x , on conclue que la répétabilité de la méthode est constante dans tout le domaine d'application
- Si $C_{x \text{ obs}}$ est supérieur à C_x , on conclue que la répétabilité de la méthode n'est pas constante dans tout le domaine d'application.

b-2) Vérification de la stabilité de la répétabilité de la méthode alternative

$\sum S2i(x)$	$S2max(x)$	$Cx \text{ observée}$	$Cx \text{ valeur critique } \alpha=0,001$
4,38333E-06	1,60333E-06	0,365779468	0,7606

Tableau 18 : L'ensemble des résultats nécessaires pour le test de Cochran

Interprétation :

- $C_{x \text{ obs}}$ est inférieur à C_x
- On conclue donc que la répétabilité de la méthode est constante dans tout le domaine d'application



b-3) Vérification de la stabilité de la répétabilité de la méthode de référence

$\sum S2i(z)$	$S2max(z)$	Cz observée	Cz valeur critique $\alpha=0,001$
2,095E-05	8,90333E-06	0,424980111	0,7606

Tableau 19 : L'ensemble des résultats nécessaires pour le test de Cochran

Interprétation :

- Cz observée est inférieur à Cz
- On conclue donc que la répétabilité de la méthode est constante dans tout le domaine d'application

c. Comparaison entre les deux moyennes.

Comparer une moyenne m de la méthode alternative à une moyenne m_0 de la méthode de référence, on aime savoir si $m \neq m_0$ pour $\alpha=0,05$:

- ✓ Hypothèse nulle $H_0: m=m_0$
- ✓ Hypothèse $H_1 : m \neq m_0$ Test unilatéral à droite
- ✓ Risque $\alpha=0.05$

Test de la loi de Student T :

$$t_{exp} = \frac{\bar{X}_1 - \bar{X}_2}{\sqrt{\frac{(n_1 - 1)S_1^2 + (n_2 - 1)S_2^2}{n_1 + n_2 - 2}} \sqrt{\frac{1}{n_1} + \frac{1}{n_2}}}$$

$$\left[-t_{\frac{\alpha}{2}, n_1 + n_2 - 2}, +t_{\frac{\alpha}{2}, n_1 + n_2 - 2} \right]$$

On rejette H_0 si t_{exp} n'est pas dans l'intervalle

Et on garde H_1 en affirmant que $m > m_0$ avec 5% de se tromper

Résultats est discussions :

$$t_{exp} = 1,00980534 < \left| t_{\frac{\alpha}{2}, n_1 + n_2 - 2} \right|$$

→ Selon la table de Student t_{exp} est dans l'intervalle donc on rejette H_1 et on garde H_0 en affirmant que $m = m_0$ avec 5% de se tromper.

6. Comparaison selon le coût

	Erlynmer (500ml)	90 DH	facturation
	bouchant	30DH	
	pipette (classe A 20ml)	32 DH	
	pipette (classe A 25ml)	35 DH	



<u>Volumétrie</u>	<u>charges fixes</u>	poire	80 DH	883,098DH
		spatule	120 DH	
		main spatule	300 DH	
		burette 25 ml	200 DH	
		éprouvette (25 ml plastique)	30 DH	
		bécher 50 ml	18DH	
		pissette 500ml	23 DH	
		balance	3,125 DH	
		bain marrie	2,083 DH	
		papier Josef	2,1 DH	
		ligands	12 DH	
		personnel	33,34DH	
	lunettes	120 DH		
	<u>charges mobiles</u>	bichromates de potassium	0,175DH	
		Sel de moher	15DH	
		acide orthophosphates	1,3DH	
DPSB (diphényle para sulfanate de barium)		0,048DH		
acide sulfurique		1,9DH		
l'eau distillée	4DH			
<u>Appareil</u>	<u>Charges fixes</u>	godet	0,72DH	638,235DH
		micro spatule	240 DH	
		capsule de quartz	300 DH	
		papier Josef	2,1DH	
		balance (0,1 mg)	3,125DH	
		personnel	33,34DH	
		Analyseur TOC	1,85DH	
		pissette 500ml	23 DH	
	<u>charges mobiles</u>	CaCO ₃	5,4DH	
		Acide oxalique, hydraté	20,7DH	
		l'eau distillée	4DH	
		acide phosphorique	4DH	

Tableau 20 : *Bilan de charges des deux méthodes*

→ On remarque selon le tableau suivant que l'utilisation de l'appareil d'analyse TOC est plus économique que l'utilisation de la méthode volumétrique par bichromates de potassium,

Conclusion



Ce travail au laboratoire central du Groupe Office Chérifien des phosphates a été effectué dans le but de la mise au point d'une méthode d'analyse de carbone organique total par combustion catalytique à haute température combinée à un détecteur infrarouge en remplaçant ainsi la méthode volumétrique qui est la méthode de dosage en retour avec de bichromate de potassium. Cette dernière présente des risques d'hygiène et de sécurité du fait de la manipulation de bichromate polluant et très allergisant.

Cette mise au point a été effectuée selon les étapes suivantes :

La première étape a porté sur le contrôle de la fiabilité de la méthode volumétrique par dosage en retour avec les bichromates de potassium, dont les résultats obtenus étaient satisfaisants car on a prouvé la fidélité de la méthode.

La deuxième étape a porté sur les tests de performance, de fiabilité et de justesse de la méthode d'analyse de carbone organique total par combustion catalytique à haute température combinée à un détecteur infrarouge en se basant sur des tests statistiques pour effectuer la validation, de la méthode dont les résultats obtenus sont satisfaisants.

La troisième étape consiste d'effectuer une étude comparative du dosage du carbone organique total par la méthode volumétrique et par l'analyseur TOC.

Le laboratoire central a adopté le dosage du carbone organique total par l'analyseur du TOC, technologie particulièrement simple, efficace et économique au niveau de temps et de coût plutôt que la méthode volumétrique.

Enfin, ce stage m'a été très utile dans la mesure où il m'a permis de prendre contact avec le monde du travail, en effet il a été une expérience très bénéfique et opportune car il m'a permis de confronter mes connaissances théoriques à la vie pratique et professionnelle ainsi que développer mes compétences organisationnelles d'écoute.

J'ai appris que l'organisation passe avant tout dans l'élaboration d'une tâche quel que soit le degré de sa simplicité. Il faut être précis, vigilant et bienveillant dans son travail.

Merci encore une fois pour tous ceux qui m'ont aidé, de près ou de loin, à réussir mon stage, et qui m'ont fourni des conditions paisibles de travail.



Liste des tableaux

Tableau 1 : Analyses de PHOSPHATE K09, Mine Khouribga, Phosphate sédimentaire, Pulpe phosphate à 65% solides	11
Tableau 2 : La fiche technique de l'atome de carbone.....	13
Tableau 3 : Objectif et fonctionnement des outils de validation.....	20
Tableau 4 : Détermination de carbone organique par méthode volumétrique.....	33
Tableau 5 : vérification du test de Cochran pour la méthode volumétrique.....	34
Tableau 6 : l'ensemble des résultats nécessaires pour tracer la droite d'Henry pour le standard IC.....	37
Tableau 7 : l'ensemble des essais de standard CI	38
Tableau 8 : l'ensemble des résultats nécessaires pour le test de Student (CI).....	39
Tableau 9 : Résultats du test de Student pour CI.....	39
Tableau 10 : l'ensemble des résultats nécessaires pour tracer la droite d'Henry pour le standard CT.....	39
Tableau 11 : l'ensemble des essais de standard CT.....	41
Tableau 12 : l'ensemble des résultats nécessaires pour le test de Student.....	41
Tableau 13 : Résultats de test de Student pour CT.....	42
Tableau 14 : Détermination de carbone organique par méthode d'analyseur de TOC.....	42
Tableau 15 : vérification du test de Cochran pour l'appareil de TOC.....	43
Tableau 16 : Détermination de l'écart normalisé.....	43
Tableau 17 : Organisation des essais pour le plan C.....	4
	5
Tableau 18 : L'ensemble des résultats nécessaire pour test de Cochran pour la méthode alternative.....	4
	6
Tableau 19 : L'ensemble des résultats nécessaires pour test de Cochran pour la méthode de référence.....	47
Tableau 20 : Bilan de charges des deux méthodes.....	48



Annexe :

TABLE DE FISCHER - SNEDECOR $\alpha=5\%$ (UNILATERAL)

	v_1	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	12	15	20
v_2														
1		161	199,5	215,7	224,6	230,2	234	236,8	239	240,5	241,9	243,9	245,9	248
2		18,5	19	19,16	19,25	19,3	19,33	19,35	19,4	19,38	19,4	19,41	19,43	19,45
3		10,1	9,55	9,28	9,12	9,01	8,94	8,89	8,85	8,81	8,79	8,74	8,7	8,66
4		7,71	6,94	6,59	6,39	6,26	6,16	6,09	6,04	6	5,96	5,91	5,86	5,8
5		6,61	5,79	5,41	5,19	5,05	4,95	4,88	4,82	4,77	4,74	4,68	4,62	4,56
6		5,99	5,14	4,76	4,53	4,39	4,28	4,21	4,15	4,1	4,06	4	3,94	3,87
7		5,59	4,74	4,35	4,12	3,97	3,87	3,79	3,73	3,68	3,64	3,57	3,51	3,44
8		5,32	4,46	4,07	3,84	3,69	3,58	3,5	3,44	3,39	3,35	3,28	3,22	3,15
9		5,12	4,26	3,86	3,63	3,48	3,37	3,29	3,23	3,18	3,14	3,07	3,01	2,94
10		4,96	4,1	3,71	3,48	3,33	3,22	3,14	3,07	3,02	2,98	2,91	2,85	2,77
11		4,84	3,98	3,59	3,36	3,2	3,09	3,01	2,95	2,9	2,85	2,79	2,72	2,65
12		4,75	3,89	3,49	3,26	3,11	3	2,91	2,85	2,8	2,75	2,69	2,62	2,54
13		4,67	3,81	3,41	3,18	3,03	2,92	2,83	2,77	2,71	2,67	2,6	2,53	2,46
14		4,6	3,74	3,34	3,11	2,96	2,85	2,76	2,7	2,65	2,6	2,53	2,46	2,39
15		4,54	3,68	3,29	3,06	2,9	2,79	2,71	2,64	2,59	2,54	2,48	2,4	2,33
16		4,49	3,63	3,24	3,01	2,85	2,74	2,66	2,59	2,54	2,49	2,42	2,35	2,28
17		4,45	3,59	3,2	2,96	2,81	2,7	2,61	2,55	2,49	2,45	2,38	2,31	2,23
18		4,41	3,55	3,16	2,93	2,77	2,66	2,58	2,51	2,46	2,41	2,34	2,27	2,19
19		4,38	3,52	3,13	2,9	2,74	2,63	2,54	2,48	2,42	2,38	2,31	2,23	2,16
20		4,35	3,49	3,1	2,87	2,71	2,6	2,51	2,45	2,39	2,35	2,28	2,2	2,12
21		4,32	3,47	3,07	2,84	2,68	2,57	2,49	2,42	2,37	2,32	2,25	2,18	2,1
22		4,3	3,44	3,05	2,82	2,66	2,55	2,46	2,4	2,34	2,3	2,23	2,15	2,07
23		4,28	3,42	3,03	2,8	2,64	2,53	2,44	2,37	2,32	2,27	2,2	2,13	2,05
24		4,26	3,4	3,01	2,78	2,62	2,51	2,42	2,36	2,3	2,25	2,18	2,11	2,03
25		4,24	3,39	2,99	2,76	2,6	2,49	2,4	2,34	2,28	2,24	2,16	2,09	2,01
26		4,23	3,37	2,98	2,74	2,59	2,47	2,39	2,32	2,27	2,22	2,15	2,07	1,99
27		4,21	3,35	2,96	2,73	2,57	2,46	2,37	2,31	2,25	2,2	2,13	2,06	1,97
28		4,2	3,34	2,95	2,71	2,56	2,45	2,36	2,29	2,24	2,19	2,12	2,04	1,96
29		4,18	3,33	2,93	2,7	2,55	2,43	2,35	2,28	2,22	2,18	2,1	2,03	1,94
30		4,17	3,32	2,92	2,69	2,53	2,42	2,33	2,27	2,21	2,16	2,09	2,01	1,93
40		4,08	3,23	2,84	2,61	2,45	2,34	2,25	2,18	2,12	2,08	2	1,92	1,84
60		4	3,15	2,76	2,53	2,37	2,25	2,17	2,1	2,04	1,99	1,92	1,84	1,75
120		3,92	3,07	2,68	2,45	2,29	2,17	2,09	2,02	1,96	1,91	1,83	1,75	1,66
infini		3,84	3	2,6	2,37	2,21	2,1	2,01	1,94	1,88	1,83	1,75	1,67	1,57



TABLE DE COCHRAN

nb échantillons	Nombre de données par échantillon						
	2	3	4	5	6	7	8
2	0,999	0,975	0,939	0,906	0,877	0,863	0,833
3	0,967	0,871	0,798	0,746	0,707	0,677	0,653
4	0,907	0,768	0,684	0,629	0,59	0,56	0,537
5	0,841	0,684	0,598	0,544	0,507	0,478	0,456
6	0,781	0,616	0,532	0,48	0,445	0,418	0,398
7	0,727	0,561	0,48	0,431	0,397	0,373	0,354
8	0,680	0,516	0,438	0,391	0,36	0,336	0,319
9	0,639	0,478	0,403	0,358	0,329	0,307	0,29
10	0,602	0,445	0,373	0,331	0,303	0,282	0,267
12	0,541	0,392	0,326	0,288	0,262	0,244	0,23
15	0,471	0,335	0,276	0,242	0,22	0,203	0,191
20	0,389	0,271	0,221	0,192	0,174	0,16	0,15
24	0,343	0,235	0,191	0,166	0,149	0,137	0,129
30	0,293	0,198	0,159	0,138	0,124	0,114	0,106
40	0,237	0,158	0,126	0,108	0,097	0,089	0,083

TABLE DE STUDENT

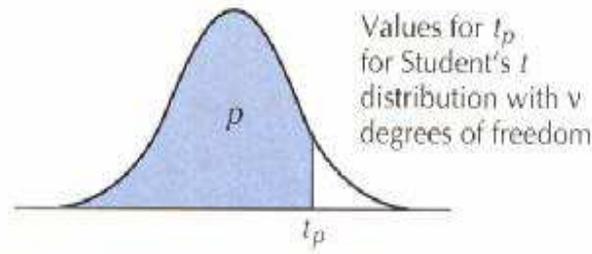


TABLE A.3 Values of t for Various Probability Levels, p

ν	$t_{.60}$	$t_{.75}$	$t_{.85}$	$t_{.90}$	$t_{.95}$	$t_{.975}$	$t_{.99}$	$t_{.995}$	$t_{.9975}$	$t_{.999}$	$t_{.9995}$
1	0.325	1.000	1.963	3.078	6.314	12.71	31.82	63.66	127.3	318.3	636.6
2	0.289	0.816	1.386	1.886	2.920	4.303	6.965	9.925	14.09	22.33	31.60
3	0.277	0.765	1.250	1.638	2.353	3.182	4.541	5.841	7.453	10.21	12.92
4	0.271	0.741	1.190	1.533	2.132	2.776	3.747	4.604	5.598	7.173	8.610
5	0.267	0.727	1.156	1.476	2.015	2.571	3.365	4.032	4.773	5.893	6.869
6	0.265	0.718	1.134	1.440	1.943	2.447	3.143	3.707	4.317	5.208	5.959
7	0.263	0.711	1.119	1.415	1.895	2.365	2.998	3.499	4.029	4.785	5.408
8	0.262	0.706	1.108	1.397	1.860	2.306	2.896	3.355	3.833	4.501	5.041
9	0.261	0.703	1.100	1.383	1.833	2.262	2.821	3.250	3.690	4.297	4.781
10	0.260	0.700	1.093	1.372	1.812	2.228	2.764	3.169	3.581	4.144	4.587
11	0.260	0.697	1.088	1.363	1.796	2.201	2.718	3.106	3.497	4.025	4.437
12	0.259	0.695	1.083	1.356	1.782	2.179	2.681	3.055	3.428	3.930	4.318
13	0.259	0.694	1.079	1.350	1.771	2.160	2.650	3.012	3.372	3.852	4.221
14	0.258	0.692	1.076	1.345	1.761	2.145	2.624	2.977	3.326	3.787	4.140
15	0.258	0.691	1.074	1.341	1.753	2.133	2.603	2.947	3.282	3.745	4.095

Bibliographie

- [1] : www.ocpgroupe.ma
- [2] : Code : F-5.2-OLC-01-01-01/Version : 6 du 03/05/2010/Laboratoire Central
- [3] : PARYON“ Analyses PHOSPHATE K09 Mine Khouribga Phosphate sédimentaire” [2-7].
- [4] : J.R. Van Wazer (1958) [3], D.E.C. Corbridge (1974) [4], M.T. Averbuch-Pouchot et A. Durif (1966) [5] et autres [6-9].
- [5] : Vatie J., Vallot T.: Pharmacologie, Michel Schorderet et all, Masson, 1967.
- [6] FormacsHT Analyseur COT/NT, Chapitre 1 Introduction “1.5 Définitions ” [17-18].
- [7] : *Chromium trioxide, sodium chromate, sodium dichromate, ammonium dichromate, potassium dichromate*. Vol. 53. European union risk assessment report. European Chemicals Bureau. Existing substances. Consultable sur le site <http://ecb.jrc.it>.



- [8] : FAIRHURST S., MINTY C.A. – *The toxicity of chromium and inorganic chromium compounds. HSE Toxicity Review 21, Londres, 1989, 243 p.*
- [9] : *Base de données Biotox. INRS. Consultable sur le site <http://www.inrs.fr>.*
- [10] : *Sulfuric Acid. OECD SIDS Initial Assessment Report. UNEP Publications, 2001. (www.chem.unep.ch/irptc/sids/OECDSIDS/sidspub.html).*
- [11] : *Sulfuric acid and sulfur trioxide. In : Kirk-Othmer - Encyclopedia of chemical technology. 5th edition. Vol. 23. Hoboken : Wiley-Interscience ; 2007 :754-801.*
- [12] : *Toxicological Profile for Sulfur Trioxide and Sulfuric Acid. Agency for Toxic Substances and Disease Registry, 1998, Toxprofile Tp117. (www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp117.html).*
- [13] : BISMUTHC. – *Toxicologie clinique. Flammarion, Medecine-Sciences, 2000, pp. 588-592.*
- [14] : *Leleu J, Triolet J - Réactions chimiques dangereuses. ED 697. Paris : INRS ;2003.*
- [15] : “Statistics manual of the AOAC”, AOAC INTERNATIONAL, Gaithersburg, Maryland, USA, 1975.
- [16] : *Procédure de validation des méthodes d’analyses, code : MA-07-P.Si.A, Version : 03 du 25/06/2004 , Laboratoire Central du groupe OCP Jorf Lasfar.*
- [17] : **CHOIX ET VALIDATION D’UNE METHODE D’ANALYSE** Christian Ducauze, Arlette Baillet-Guffroy et Thanh X. Bui.
- [18] : *normalisation française XPT 90-210, décembre 1999, FA 102765 .*
- [19] : **RECUEIL DES METHODES INTERNATIONALES D’ANALYSES – OIV, Guide de validation – Contrôle qualité, Guide pratique pour la validation, le contrôle qualité, et l’estimation de l’incertitude d’une méthode d’analyse œnologique alternative, (Résolution Oeno 10/2005).**
- [20] : **Biostatistiques Biologie- Vétérinaire FUNDP** Eric Depiereux, Benoît De Hertogh, Grégoire Vincke 24/10/08 Module 180 - 1 /www.fundp.ac.be/biostats Module 180.
- [21] : Manuel OCP “ *Méthode PCJ/LC*”.
- [22] : Manuel OCP “ *SKALAR METHOD Catnr.312 issue 031997/MH* ”.