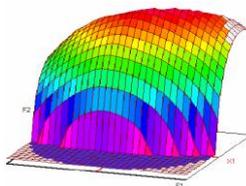




Année Universitaire : 2014-2015



Master Sciences et Techniques CAC Agiq

Chimiométrie et Analyse Chimique : Application à la gestion industrielle de la qualité

MEMOIRE DE FIN D'ETUDES

Pour l'Obtention du Diplôme de Master Sciences et Techniques

Etude comparative des deux méthodes d'analyse de l'anhydride phosphorique (P_2O_5) par spectrophotométrie à flux continu et spectrophotométrie manuelle et Optimisation du temps d'analyse

Présenté par :

ZNID Mostafa

Encadré par :

- ✓ S. KOUNBACH Entreprise OCP El Jadida
- ✓ H. CHTIOUI FST Fès
- ✓

Soutenu Le 23 Juin 2015 devant le jury composé de :

- ✓ Mr : H. CHTIOUI
- ✓ Mr : S. KOUNBACH
- ✓ Mme : A. HAUDI
- ✓ Mr : T. SAFFAJ

Stage effectué au laboratoire central au groupe OCP sur le site de Jorf Lasfar à El Jadida de 01/02/2015 à 31/05/2015.



REMERCIEMENTS

Je remercie d'abord Allah le tout puissant pour l'aide et la prospérité qui nous a offert à la réalisation de ce travail.

Je tiens à remercier infiniment mon encadrant monsieur le professeur « **H. CHTIOUI** » et **Mr. « S. KOUNBACH »** pour la disponibilité ainsi que pour les conseils qu'il a bien voulu me prodiguer pour le bon déroulement de ce mémoire.

Mes remerciements s'adressent aussi aux professeurs Madame « **A. HAUDI** » et Monsieur « **T. SAFFAJ** » pour avoir voulu d'accepter d'examiner de ce travail.

J'adresse également mes sincères remerciements à tous mes amis, qui m'ont toujours soutenu et encouragé.

Un grand merci à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce modeste travail.





Merci infiniment.

Table des matières

<i>Introduction</i>	6
<u>Groupe OCP</u>	
<i>I-Aperçus générale sur groupe Office Chérifien des Phosphates (OCP)</i>	7
<i>I-1- Historique, fiche technique et statut juridique</i>	7
<i>I-1-1-Quelques dates importantes d'OCP</i>	7
<i>I-1-2-Fiche technique</i>	8
<i>I-2- Activité principale, Role économique et lOganigramme</i>	8
<i>I-2-1- Activité principale</i>	8
<i>I-2-2- Rôle économique de l'OCP</i>	9
<i>I-2-3- Filiales du groupe OCP</i>	10
<i>I-2-4- Organigramme de l'OCP</i>	11
<i>II -Aperçu générale sur le Pôle Chimie de jorf lasfar</i>	11
<i>II-1-Mission du Pôle Chimie de jorf lasfar</i>	11
<i>II-2-Les divisions de La direction pôle chimique de jorf lasfar</i>	12
<i>II-3- Présentation de la division Maroc Phosphore III-IV</i>	12
<i>III- Politique QSE du pôle Chimie de jorflasfar</i>	13
<i>III-1-Qu'est-ce qu'un système de management Intégré QSE ?</i>	13
<i>III-2-Quelles sont les parties intéressées au QSE ?</i>	14
<i>III-3-Définition des axes de la politique QSE au sein de MP III-IV</i>	15
<i>III-3-1-Enjeux de la politique QSE</i>	15
<i>III-3-2-Objectifs fondamentaux de la politique QSE</i>	15
<i>IV-Présentation du Service Laboratoire Central IDS/P/C/L</i>	15
<i>IV-1-Mission du service laboratoire centrale</i>	15
<i>IV-2-Organisation du service laboratoire centrale</i>	16
<i>IV-3-Les différentes matières analysées dans le laboratoire central</i>	16
<i>IV-4-Les méthodes d'analyses utilisées</i>	16



<i>IV-4-1-Gravimétrie</i>	16
<i>IV-4-2-Volumétrie</i>	17
<i>IV-4-3-Spectroscopie d'absorption de l'ultraviolet et du visible (Colorimétrie)</i>	17

GENERALITES SUR LES ENGRAIS

<i>1- Historique et définition</i>	19
<i>2-Eléments fertilisants</i>	19
<i>3-Rôle de ces différents éléments</i>	20
<i>4-Différentes formes d'engrais</i>	20
<i>5-Terminologie des engrais</i>	21
<i>6-Description du procédé de fabrication des engrais</i>	22
<i>6-1-Principe de fabrication</i>	22
<i>6-2-Procédé de fabrication de DAP et MAP :</i>	22
<i>6-2-1- Réactions</i>	22
<i>6-2-2- Granulation</i>	22
<i>6-2-3-Séchage</i>	23
<i>6-2-4-Classification granulométrique</i>	23
<i>6-2-5-Conditionnement du produit</i>	23
<i>6-2-6-Assainissement et lavage des gaz</i>	24
<i>7- Conclusion :</i>	24

NOTIONS STATISTIQUES

<i>I- Protocole d'évaluation d'une MA d'analyse physico-chimique quantitative à une MR</i>	24
<i>I-1-Introduction</i>	24
<i>I-2-Domaine d'application</i>	24
<i>I-3- Définitions et outils statistique</i>	24
<i>I-3-1- Définitions</i>	24
<i>I-3-2-Tests statistiques</i>	25
<i>I-4- Répétabilité de la MA par rapport à la MR</i>	26
<i>I-4-1-Vérification la stabilité de la répétabilité dans un domaine d'application de la méthode</i>	26
<i>I-4-2- Comparaison des variances de répétabilité</i>	27
<i>I-5-La justesse de MA par rapport à la MR</i>	28



I-6-La comparaison de deux moyennes	28
I-6-1- Test de ficher	28
I-6-2- Test de student	29
II- Méthode de résolution des problèmes (Ichikawa)	29
II-1-Définition	29
II-2-Objectifs	29
II-3-Construction du diagramme	30
<u>PARTIE EXPERIMENTALE</u>	
I-Dosage de l'anhydride phosphorique P_2O_5 par la MA & la MR	31
I-1-Introduction	31
I-2-Extraction du phosphore soluble dans le citrate d'ammonium neutre	31
I-2-1-Objectif	31
I-2-2- Domaine d'application	31
I-2-3-Principe	31
I-2-4-Réactifs	31
I-2-5- Appareillage	31
I-2-6-Préparation de l'échantillon	31
I-2-7- Mode opératoire	31
I-3-Dosage de l'anhydride phosphorique par colorimétrie automatique	32
I-3-1-Principe	32
I-3-6-Expression des résultats	34
I-3-7-Présentation des résultats	34
I-3-8-Traitement des résultats	34
I-4-Dosage de l'anhydride phosphorique par colorimétrie manuelle	36
I-4-1-Principe	36
I-4-2-Domaine d'application	36
I-4-3-Réactifs	36
I-4-4-Appareillage	37
I-4-5-Mode opératoire	37
I-4-6-Expression des résultats	37
I-4-7-Présentation des résultats	39



<i>I-4-8-Traitement des résultats</i>	39
<i>II-Comparaison entre les 2 méthodes</i>	41
<i>II-1-But</i>	41
<i>II-2-Organisation</i>	41
<i>II-3-Répétabilité du MA par rapport à la MR</i>	42
<i>II-3-Comparaison des variances de répétabilité</i>	42
<i>II-4-La justesse de MA par rapport à la MR</i>	44
<i>II-5-Résumé des Conclusions</i>	44
<i>III-Optimisation du temps d'analyse</i>	44
<i>III-1-Problématique et motivation</i>	44
<i>III-2-Organisation</i>	45
<i>III-3-La normalité</i>	45
<i>III-4-Les points aberrants</i>	46
<i>III-5-Homogénéité des variances</i>	46
<i>Conclusion</i>	49



Introduction

La population mondiale étant en constante augmentation, il est devenu nécessaire d'améliorer sensiblement le rendement de la production agricole et d'augmenter les zones de la commercialisation. Pour arriver à ces fins, dans une économie globalisée et hautement compétitive, il est devenu essentiel de recourir de plus en plus aux engrais.

De tout temps, la culture fait appel aux engrais comme source d'éléments nutritifs du sol contenant essentiellement Phosphore (P), Azote(N) et Potassium (K) en différent pourcentage à but d'améliorer la production aussi bien quantitativement que qualitativement. L'analyse de sol est le préalable à tout raisonnement de l'utilisation des nombreuses formes d'engrais minéraux disponibles sur le marché. Le choix d'un engrais ne doit pas être déterminé uniquement par son prix. Il doit se faire suivant plusieurs critères : la forme, la solubilité, l'adaptation au type de sol, la granulométrie, la qualité de l'épandage, le niveau de fertilité de la parcelle et les besoins en éléments fertilisants pour la culture.

Il est donc primordial non seulement de maîtriser le procédé de fabrication pour satisfaire ces exigences, mais que les lignes de production travaillent dans des conditions optimales pour une meilleure productivité et rentabilité. L'OCP étant le premier exportateur mondial de l'acide phosphorique a toujours une vision de satisfaire ses clients en matière de l'acide phosphorique et en engrais.

Environ la moitié de la production du complexe Maroc Phosphore III & IV est concentré puis exportée comme produit semi-fini (acide phosphorique marchand), tandis que l'autre moitié est transformée localement en engrais solide. La majeure partie de ces engrais, ou les phosphates d'ammonium tel que le mono- et le di-ammonium phosphate (MAP, DAP) sont largement prédominant, sont expédiées hors du Maroc.

Dans ce cadre, le groupe OCP ne cesse d'améliorer ses technologies et ses services. Particulièrement, il veille à assurer une continuité de production, car les arrêts non programmés ne peuvent qu'influencer négativement sur la compétitivité de la société et lui engendrer des pertes considérables.



Groupe OCP

I-Aperçus générale sur groupe Office Chérifien des Phosphates (OCP):

I-1-Historique, fiche technique, logo et statut juridique :

I-1-1-Quelques dates importantes d'OCP :

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

Bien qu'ayant limité au départ ses activités à l'extraction et à la commercialisation du minerai, l'OCP a élargi, en 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 soixante-dix 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'anhydre 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. 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 purifié.

L'historique de l'OCP est marqué par plusieurs événements clés que l'on présente comme suit :

▼ **Tableau 1** : Evénements clés dans l’histoire de l’OCP

1920	Création, le 7 août, de l’Office Chérifien des Phosphates (OCP).
1954	Démarrage des premières installations de séchage à Youssoufia.
1965	Création de la société Maroc Chimie
1975	Création du Groupe OCP
1976	Démarrage de Maroc Phosphore I et Maroc Chimie II
1982	Début des travaux de construction du complexe chimique MP III -IV à JorfLasfar.
1986/1987	Démarrage des différentes lignes d’acide sulfurique et d’acide phosphorique/ d’engrais de Maroc Phosphore III-IV.
2008	Transformation de l’Office Chérifien de Phosphates en société anonyme OCP SA
2011	Lancement de programme sociétal OCP Skills pour promouvoir la création d’emplois
2015	Démarrage du dessalement de l’eau de mer

I-1-2-Fiche technique :

- 🌿 **Raison sociale** : Office Chérifien des Phosphates SA
- 🌿 **Date de création** : Dahir du 07/08/1920
- 🌿 **Date de création du groupe OCP** : Juillet 1975
- 🌿 **Directeur** : Mr MOSTAFA TERRAB
- 🌿 **Siège social** : 2 Rue Al Abtal, Hay Erraha Casablanca-Maroc
- 🌿 **Produits commercialisés** : Phosphate ; Acide ; Engrais
- 🌿 **Les ports d’embarquement** : Casablanca, JorfLasfar, Laayoune, Safi
- 🌿 **Exploitation Minière** : Khouribga, Benguerir, Youssoufia et Boucraa
- 🌿 **Chiffre d’affaire** : 5 milliards d’euros en 2011
- 🌿 **Site web** : www.ocpgroup.ma

I-2- L’activité principale, Le rôle économique et

l’organigramme :

I-2-1- L’activité principale :

Le Groupe Office Chérifien des Phosphates (OCP)



▼ **Figure 1** : Principaux sites d’implantation d’OCP





est défini comme leader mondial dans son secteur d'activité. Il est spécialisé dans l'extraction, la valorisation et la commercialisation du phosphate et de ses produits dérivés. Chaque année, plus de 23 millions de tonnes de minerais sont extraites du sous-sol marocain qui recèle les 75% des réserves mondiales.

Principalement utilisé dans la fabrication des engrais, le phosphate provient des sites de Khouribga, Benguerir, Youssoufia et Boucraâ-Laâyoune. Selon les cas, le minerai subit une ou plusieurs opérations de traitement (Criblage, séchage, calcination, flottation, enrichissement à sec...).

Une fois traité, il est exporté tel quel ou bien livré aux industries chimiques du Groupe, à JorfLasfar ou à Safi, pour être transformé en produits dérivés commercialisables : acide phosphorique de base, acide phosphorique purifié et engrais solides.

I-2-2- Le rôle économique de l'OCP:

L'OCP occupe une place de leader que ce soit à l'échelle national qu'international. Il joue un rôle primordial sur le plan économique et social sous forme des revenus importants en devise étrangère, ainsi que le nombre des agents qu'il emploie.

Il faut marquer que le groupe OCP et ses filiales bénéficient de trois principaux privilèges qui sont comme suit :

- 🌿 Principal exportateur mondial de phosphates.
- 🌿 Principal exportateur mondial de l'acide phosphorique.
- 🌿 Principal exportateur des engrais sous toutes formes.

La majeure partie de la production (95%) est livrée à l'étranger, soit sous forme de minerai, soit après transformation en acide phosphorique ou en engrais solides.



En 2004, les ventes à l'international du phosphate brut ont pesé 11.83 millions de tonnes.

Les principaux clients du Groupe sont les Etats-Unis avec 2.4 millions de tonnes, l'Espagne avec 1.6 millions de tonnes et le Mexique avec 1 millions de tonnes.

▲ **Figure 2** : Pourcentages de satisfaction des besoins en phosphate sous toutes formes par OCP

I-2-3- Filiales du groupe OCP :

Dans le but de répondre aux besoins d'étude et de présentations liées à l'exploitation et au développement, le groupe OCP dispose d'entités spécialisées notamment :

CERPHOS : (Centre d'Etude de Recherche des Phosphates Minéraux), doté de laboratoire et d'unités d'essais pilotes.

SMESI : (Société Marocaine d'Etude Spéciale et Industrielle), entreprise d'ingénieries et de réalisations industrielles.

FERTIMA : (Société Marocaine des Fertilisants), opérant dans le secteur de l'approvisionnement du pays en engrais du Maroc chimie et d'importations.

MARPHOCEAN : Entreprise maritime spécialisée en particuliers dans le transport de l'acide phosphorique.

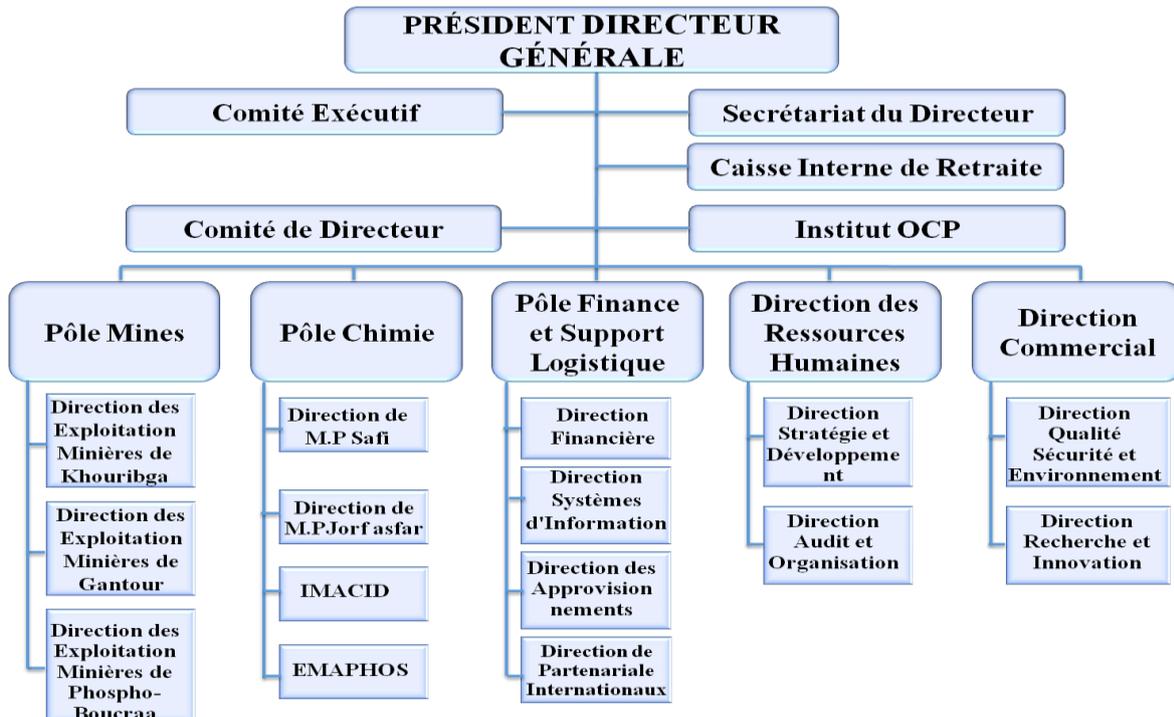
STAR : (Société de Transport d'Affrètements Réunis), travaillant dans le domaine du courtage des affrètements maritimes.

SOTREG : (Société de Transport Régionaux), chargée du transport du personnel du groupe OCP.

IPSE : Institut de Promotion Socio-éducative.

I-2-4- Organigramme de l'OCP :

L'organisation suivie par le groupe OCP est considérée si importante dans l'amélioration de productivité de ce dernier. Cet organigramme le montre :



▲ Figure 3 :L'organigramme d'OCP

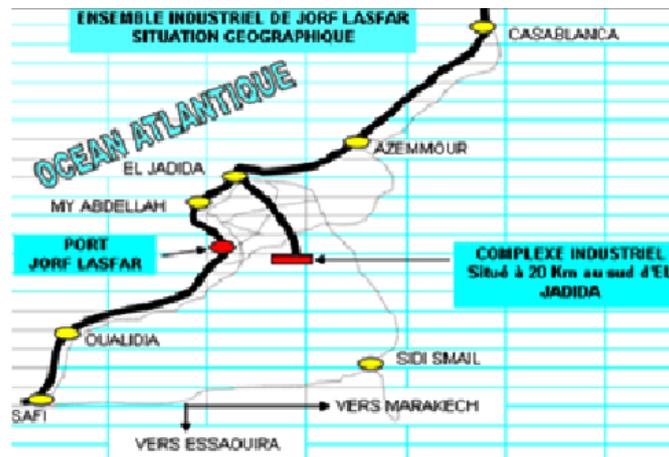
II -Aperçu générale sur le Pôle Chimie de jorf lasfar ::

II-1-Mission du Pôle Chimie de jorf lasfar:

Le site Jorf Lasfar qui se situe dans une enceinte s'étendant sur 1700 ha permet de produire annuellement : 2 millions de tonnes de P₂O₅ sous forme d'acide phosphorique, nécessitant la transformation d'environ :

- 🌿 7,7 millions de tonnes de phosphate extrait des gisements de Khouribga ;
- 🌿 2 millions de tonnes de soufre ;
- 🌿 0,5 million de tonne d'ammoniac.

Une partie de cette production est transformée localement en engrais soit environ 1.8 million de tonnes équivalent par an, et en acide phosphorique purifié soit un million de tonnes de P₂O₅ par an. L'autre partie est exportée en tant qu'acide phosphorique marchand.



▲ Figure 4 : Position géographique du site

II-2- Les divisions de La direction pôle chimique de jorf lasfar:

Le complexe industriel du groupe Office Chérifien de Phosphates à Jorf Lasfar comporte :

- ☼ **Bunge Maroc Phosphore (BMP)** qui a démarré en 2009 en partenariat avec le groupe brésilien « Bunge », pour la production de l'acide sulfurique, l'acide phosphorique et les engrais.
- ☼ **Pakistan Maroc Phosphore (PMP)** qui a démarré en 2008 en partenariat avec le groupe Pakistanais « Fauji » ses produits sont : L'acide sulfurique et l'acide phosphorique.
- ☼ **IMACID**, en partenariat avec la société indienne Chambal qui a démarré en 1999, pour la production d'acide sulfurique et l'acide phosphorique.
- ☼ **EMAPHOS**, en partenariat avec Prayon (Belgique) et C.F. Budenheim (Allemagne), qui a démarré en 1998, pour la production d'acide phosphorique purifié.
- ☼ **Maroc Phosphore III-IV** (Filiale à 100% de l'OCP SA) qui a démarré en 1986, pour la production d'acide sulfurique, acide phosphorique et les engrais.

II-3- Présentation de la division Maroc Phosphore III-IV:

La division Maroc Phosphore s'occupe de la fabrication d'acide sulfurique, l'acide phosphorique, les engrais, les eaux industrielles et énergie électrique pour l'alimentation de l'usine d'une façon permanente.

Pour assurer à cette usine la continuité de sa production et lui permettre d'atteindre les objectifs qui

lui sont tracés, il faut disposer d'un matériel toujours en bon états cette condition ne peut être satisfaite que si ce matériel est soumis à des entretiens et des rénovations périodiques et efficaces.

La division Maroc Phosphore se compose de ces ateliers :

Atelier de production sulfurique : En plus de la production de H_2SO_4 (acide sulfurique), cet atelier assure, également, la production de la vapeur d'eau de haute pression.

Atelier phosphorique : Le phosphate broyé parvient au niveau de la réaction avec l'acide sulfurique (H_2SO_4) et la filtration pour produire un acide concentré de 30% en P_2O_5 . Les lignes de réaction dont dispose le complexe permettent une production à 54% en P_2O_5 , effectuée au niveau des concentrateurs d'acide phosphorique.

Atelier des engrais : L'atelier engrais est le dernier maillon de la chaîne que forment les différents ateliers du complexe chimique.

Atelier des utilités : Cet atelier assure l'alimentation des différents ateliers de production en énergie et fluides.

III- Politique QSE du pôle Chimie de jorflasfar :

La **qualité**, la **sécurité** et l'**environnement** ont longtemps été des secteurs séparés au sein du Maroc



Phosphore III-IV. Mais actuellement, Le Groupe Office Chérifien des Phosphates a adopté une démarche Qualité, sécurité environnement qui assiste à une fusion des domaines entre eux malgré des spécificités, ces trois fonctions ont de nombreuses méthodes d'analyses, d'outils qui s'appliquent aux trois.



Pour atteindre ce but, le groupe OCP a décidé de mettre en place **un Système de Management Intégré QSE.**



III-1-Qu'est-ce qu'un système de management Intégré QSE ?

Un système de management QSE vise la satisfaction des clients de L'entreprise (ceux qui achètent et/ou qui utilisent les produits) grâce à la conformité des produits et à la maîtrise de ses processus.

Engagées dans une logique de progrès continu, les sociétés qui ont mis en œuvre une démarche QSE améliorent en permanence leurs produits, services et activités.

Un système de management intégré (que nous allons appeler « SMI »), va au-delà de la fidélisation des clients, recherche aussi la protection de l'environnement et la sécurité des personnes aux postes de travail.

Si donc un système de management qualité est un système de management qui, au sein d'une entreprise va déterminer et déployer une politique d'amélioration de la satisfaction de ses clients, un système intégré va formuler et mettre en œuvre une politique QSE, orienter l'entreprise dans une logique de maîtrise des risques d'amélioration de ses performances en matière d'environnement, de santé et de sécurité de son personnel.

Le système QSE s'appuie sur trois référentiels :

* **ISO 9001** : norme spécifiant les exigences relatives à la mise en œuvre d'un Système de



Management de la Qualité (SMQ). Son objet principal est l'amélioration continue des performances de l'entreprise et la satisfaction du client.

* **OHSAS 18001** : référentiel permettant la mise en œuvre d'un Système de Management de la Sécurité et de la santé au travail (SMS). Il permet également de respecter la législation qui impose à l'entreprise d'évaluer les risques professionnels (ERP) et de rédiger un document unique de prévention des risques.

* **ISO 14001** : norme spécifiant les exigences relatives à un système de management de l'Environnement(SME).

III-2-Quelles sont les parties intéressées au QSE ?

Un système QSE doit donc satisfaire trois grandes catégories de parties intéressées :

🌍 Les clients : il peut s'agir d'un client qui achète le produit, celui qui paye et/ou celui qui utilise le produit. Chacun de ces clients a des attentes exprimés et implicites qu'il est nécessaire de formaliser pour pouvoir y répondre.

🌍 L'environnement : ce terme mérite quelques précisions. La norme ISO 14001 qualifie d'environnement le milieu dans lequel un organisme fonctionne, incluant l'air, la terre, l'eau, les ressources naturelles, la flore, la faune, les êtres humains et leurs interrelations. Cette dimension « écologique » peut être complétée de façon plus concrète par la collectivité, le voisinage qui peut être dérangé par les nuisances d'une entreprise, la société civile (associations, etc.).



☺ Le personnel au travail : les salariés permanents de l'entreprise mais aussi les salariés temporaires (stagiaires) et même les visiteurs (fournisseurs, clients) et les entreprises travaillant au sein des établissements (sociétés de maintenance).

III-3-Définition des axes de la politique QSE au sein de MP III-IV:

III-3-1-Les enjeux de la politique QSE :

a. Les Enjeux Externes :

- ☺ Satisfaire les besoins et attentes des clients
- ☺ Réduire les risques vis à vis des personnes
- ☺ Favoriser une image de marque positive
- ☺ Développement durable
- ☺ Protéger les riverains et populations environnantes

b. Les Enjeux Internes :

- ☺ Satisfaire les besoins et attentes des salariés
- ☺ Réduire les coûts de fonctionnement
- ☺ Réduire les risques vis à vis du personnel
- ☺ Maîtriser tous les équipements et installations
- ☺ Etre en conformité avec la réglementation

III-3-2-Les objectifs fondamentaux de la politique QSE :

- ☺ Réduire les couts de transformation.
- ☺ Développer le capital humain par l'extension de l'expertise industrielle de haut niveau et le renforcement d'actions de formation, de communication et de sensibilisation.
- ☺ Prévenir et maitriser les risques et les maladies professionnelles ou a caractère professionnel lies aux activités.
- ☺ Réduire les polluants gazeux et liquides.
- ☺ Optimiser la consommation des ressources et assurer la gestion rationnelle des déchets.

IV-Présentation du Service Laboratoire Central IDS/P/C/L :

IV-1-Mission du service laboratoire centrale :

Le Service Laboratoire Central est rattaché au département Programmation et Contrôle Produits. Il a pour mission le suivi et le contrôle de la qualité des matières premières, des produits intermédiaires



et des produits finis du pôle industriel JORF LASFAR. Ainsi, il contribue à la réalisation des objectifs de la direction.

IV-2-organisation du service laboratoire centrale :

On peut diviser le service laboratoire central en :

- ☼ Deux salles d'analyses
- ☼ Une cellule qualité et métrologie ; environnement et sécurité.
- ☼ Une cellule de gestion des consommables et des équipements ;
- ☼ Une cellule de gestion du personnel.

IV-3-Les différentes matières analysées dans le laboratoire central :

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

- ☼ Contrôler les matières premières (phosphate, soufre, ammoniac, eau,...).
- ☼ Contrôler les eaux de la TED et celle des chaudières.
- ☼ Analyser les produits intermédiaires et produits finis (acide sulfurique, acide phosphorique et engrais).
- ☼ Evaluer les rejets solides (gypse), liquides et gazeux.

IV-4-Les méthodes d'analyses utilisées :

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

- ☼ Gravimétrie ;
- ☼ Volumétrie ;
- ☼ Spectroscopie d'absorption de l'ultraviolet et du visible

IV-4-1-Gravimétrie :

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



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

IV-4-2-Volumétrie :

Contrairement à la gravimétrie, la volumétrie est plus rapide ; c'est une méthode basée sur des réactions instantanées. Ces réactions mettent en jeu un mélange d'ion H^+ ou OH^- (cas des dosages acido-bases), ou bien un échange d'électrons : (cas des dosages Oxydoréductions). Il existe aussi des dosages volumétriques par précipitation ou par complexation.

IV-4-3-Spectroscopie d'absorption de l'ultraviolet et du visible (Colorimétrie):

L'absorption des radiations lumineuses par la matière dans la plage spectrale s'étendant du proche ultraviolet au très proche infrarouge, soit entre 180 et 1100 nm. Cette partie du spectre est désignée par l'« UV/Visible », parce qu'elle englobe les radiations perceptibles par l'œil humain. D'une manière générale elle apporte peu d'informations structurales, mais elle a en revanche, beaucoup d'applications en analyse quantitative.

Cette méthode analytique consiste à mesurer l'absorbance ou la densité optique d'une substance chimique donnée, généralement en solution.

Plus l'échantillon est concentré, plus il absorbe la lumière dans les limites de proportionnalité énoncées par la loi de **Beer-Lambert**.

$$A = \epsilon \cdot C \cdot l$$

Avec :

- **A** : est l'absorbance ou la densité optique de la solution (sans unité).
- **ϵ** : est le coefficient d'absorption molaire(en $l \cdot mole^{-1} \cdot cm^{-1}$).
- **C** : est la concentration de la substance absorbante(en $mole \cdot l^{-1}$).
- **l** : est la longueur du trajet d'absorption(en cm)

➤ Instrumentation dans l'UV-visible :

Les mesures d'absorption peuvent se faire avec tout un choix d'appareils qui vont des comparateurs de couleurs et autres colorimètres visuels simples, aux spectrophotomètres automatiques adaptés à l'analyse multicomposants.

Dans notre cas la densité optique des échantillons est déterminée soit par :

❖ Un spectrophotomètre simple (manuelle):

Spectrophotomètre préalablement étalonné sur la longueur d'onde d'absorption de la substance à étudier est 430 nm pour le vanado-molybdique de couleur jaune. L'étalonnage a été réalisé avec des concentrations en soluté variant de 0 à 25 mg/l. couplé à un ordinateur. Le traitement des données est réalisé à l'aide du logiciel UV probe.



▲ Figure 5 : Photo d'un spectrophotomètre UV-visible simple

❖ Spectrophotomètre à flux continu :

Auto-analyseur SKALAR (à deux chaînes), équipé d'un passeur d'échantillon à deux aiguilles, d'une pompe, d'un manifold pour le dosage de l'anhydride phosphorique et muni d'un filtre à 430 nm et un système d'acquisition des données SAN++ SYSTEM couplé à un ordinateur. Le traitement des données est réalisé à l'aide du progiciel FlowAccess.



▲ Figure 6 : Analyseur en flux continu (Analyseur San⁺⁺ de Skalar)



GENERALITES SUR LES ENGRAIS

1- Historique et définition :

On a reconnu l'utilité des engrais dès la plus haute antiquité. Ce furent, toutefois, les Romains qui employèrent le premier fumier de façon systématique, pour enrichir les sols qu'ils cultivaient. Le fumier, nom qui désigne ce procédé encore utilisé de nos jours, donne d'excellents résultats. Une telle pratique ne reposait au départ, sur aucune base scientifique confirmée puisque les anciens pensaient que les plantes se nourrissaient de composés organiques présents dans le sol. Cette hypothèse ne fut contestée qu'au XVI^e siècle, lorsque Bernard Palinez (1510-1589) affirma que les végétaux ne peuvent assimiler que des produits minéraux existant dans l'eau. Lavoisier découvrit en 1792, et formula le premier, les relations qui amènent le monde végétal au monde minéral, au siècle suivant, les français Payen, Boussignault Kulmann et l'Allemand Liebig établissent le rôle fertilisant de certaines matières minérales, et permirent à l'industrie des engrais chimiques de se développer à partir de 1860. Ainsi, la notion des engrais intervient, les engrais ou fertilisants sont des substances (composés chimiques), destinées à apporter aux plantes des compléments nutritifs, de façon à améliorer leur croissance, et à augmenter le rendement et la qualité des cultures. L'action consistant à apporter un engrais s'appelle la fertilisation.

2-Eléments fertilisants :

Les différentes classes des éléments nécessaires à la croissance des végétaux sont :

- ✿ Eléments fertilisants majeurs : l'azote, le phosphore et le potassium.
- ✿ Elément fertilisants secondaires : le calcium, le magnésium, le soufre et le sodium.
- ✿ Les oligo-éléments : Bore, chlore, cuivre, magnésium, molybdène, le zinc.

Remarque :

Les oligo-éléments participent à faible dose à la nutrition des végétaux (quelques centaines de grammes à quelques kilogrammes par hectare). Au-delà d'une certaine concentration, ils deviennent toxiques pour les plantes.

3-Rôle de ces différents éléments :

Les rôles des éléments de la première classe peuvent se résumer ainsi :



▲ **Figure 7** : Rôles des éléments fertilisants majeurs

Notons que les rôles de l'azote et de la potasse sont étroitement liés, et de ce fait, il y a une interaction positive entre les deux éléments, c'est à dire que l'action des deux éléments est supérieure à la somme des actions de chaque élément utilisé seul.

4-Différentes formes d'engrais

Les engrais peuvent se présenter sous différentes formes. Solides ou liquides.

- ✚ **Les engrais pulvérulents** sont constitués de fines particules d'une dimension maximale de 2 à 3 mm, mais sans limite inférieure. Cette forme est de moins en moins utilisée.
- ✚ **Les engrais granulés** sont sous forme de particules solides de taille comprise entre une limite inférieure et une limite supérieure, le plus souvent entre 2 et 4 mm.
- ✚ **Les engrais liquides** sont des solutions aqueuses de sels fertilisants, plus ou moins



limpides. On réserve le terme de solutions aux engrais liquides parfaitement clair comme l'eau ammoniacale ou les solutions azotées contenant de l'urée et du nitrate d'ammonium.

✚ **Les suspensions d'engrais** sont des liquides contenant des solides maintenus en suspension par l'addition d'une matière gélatineuse. Les solides en suspension sont souvent des sels fertilisants.

5-Terminologie des engrais :

✚ **Engrais simples :**

Ce sont des engrais ayant une teneur déclarée en un seul élément fertilisant majeur N, P ou K. Cette appellation reste valable même si l'engrais contient l'élément fertilisant majeur sous plusieurs formes différentes ou s'il contient des éléments secondaires.

✚ **Engrais Composés :**

Ce sont des engrais ayant des teneurs déclarées avec au moins deux éléments fertilisants majeurs. Il s'agit des engrais binaires (NP, PK, NK) ou des engrais ternaires (NPK). Les teneurs des éléments fertilisants des engrais sont exprimées en azote (N), en anhydride phosphorique (P_2O_5) et en oxyde de potassium (K_2O).

Dans le cas des engrais composés de L'atelier de JORF LASFAR, les teneurs sont exprimés en pourcentage massique dans la formule de l'engrais dans l'ordre : **N₂ - P₂O₅ - K₂O**. Les matières premières employées dans la production de ces engrais sont respectivement:

- ☼ Acide phosphorique à des concentrations de 29% et 54% en P_2O_5
- ☼ Ammoniac liquide, gaz.
- ☼ Acide sulfurique.

Il est possible de définir cinq types d'engrais :

- ☼ **MAP** : Mono-ammonium phosphate (N : 11%, P_2O_5 : 54%, H_2O : 1.5% maximum)
- ☼ **DAP** : Di-ammonium phosphate (N : 18%, P_2O_5 : 47%, H_2O : 1.5% maximum)

Ces deux derniers types sont complètement solubles dans l'eau et sont à 100% assimilables par les plantes.

- ☼ **NPK** : C'est un mélange d'engrais en proportions appropriées en éléments nutritifs : azote, phosphore et potassium. (N : 14%, P_2O_5 : 28%, K_2O : 14%).
- ☼ **ASP** : Ammoniac superphosphate est très approprié pour l'élaboration des engrais à base d'ammoniaque (N : 19%, P_2O_5 : 38%, H_2O : 1.5% maximum).



☼ **TSP** : Triple superphosphate est produit par réaction de l'acide phosphorique avec le phosphate minéral.

6-Description du procédé de fabrication des engrais :

6-1-Principe de fabrication :

La fabrication des engrais azotés consiste en une neutralisation des acides phosphoriques en deux étapes :

☼ **Une préneutralisation** de l'acide phosphorique par NH_3 .

☼ **Une ammoniation**

6-2-Procédé de fabrication de DAP et MAP :

La fabrication du DAP et du MAP selon le procédé JACOBS comporte six étapes principales :

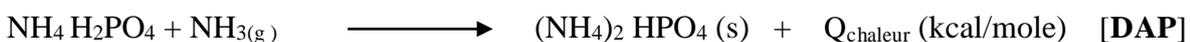
- Les réactions d'ammoniation.
- La granulation.
- Le séchage.
- La classification granulométrique.
- Le conditionnement du produit.
- L'assainissement et le lavage des gaz.

6-2-1- Réactions :

Les phosphates d'ammonium représentent les engrais phosphatés les plus utilisés grâce à leurs dosages élevés et leurs propriétés physiques.

Le principe de fabrication consiste à produire un mélange de phosphate d'ammonium par neutralisation des acides phosphorique et sulfurique en présence de l'ammoniac suivant les réactions :

➤ Neutralisation de l'acide phosphorique



➤ Neutralisation de l'acide sulfurique.



L'acide sulfurique ajouté à ce mélange réagit avec l'ammoniac pour former les sulfates d'ammonium. Cet acide plus fort que l'acide phosphorique, présente une affinité plus grande vis-à-vis de l'ammoniac est utilisé pour ajuster le pourcentage en P_2O_5 du produit fini.

6-2-2- Granulation :



La bouillie est pulvérisée moyennant des buses de pulvérisation sur un lit de matière sèche recyclée. Le mouvement de rotation du granulateur permet une distribution uniforme sur la surface des granulés et produit une couche de granulés durs et bien arrondis. (**Voir annexe**)

Le produit granulé humide sortant du granulateur s'achemine directement vers le sécheur.

6-2-3- Séchage :

L'opération de séchage consiste à débarrasser le produit d'une partie de son eau. Cette opération permet d'éviter les phénomènes de colmatage des appareils de broyage, de criblage et de conditionnement ainsi que la prise en masse au cours du stockage de l'engrais.

Les gaz chauds assurant le séchage de l'engrais proviennent d'un four sécheur constitué principalement d'une chambre de combustion à fuel. (**Voir annexe**)

6-2-4- Classification granulométrique :

La séparation granulométrique de l'engrais permet de trier le produit à commercialiser dont la granulométrie requise s'étale sur 2 à 4 mm et d'extraire le produit de recyclage qui alimente le granulateur.

Les grains fins sont acheminés directement vers la bande de recyclage par contre les gros grains refusés par la toile supérieure des cribles, sont acheminés vers les broyeurs pour rejoindre aussi la bande de recyclage.

Le produit marchand est acheminé vers les cribles finisseurs à double étage pour améliorer la qualité de la granulométrie. (**Voir annexe**)

6-2-5- Le conditionnement du produit :

Le refroidissement :

Le produit acheminé via les tamis finisseurs est transféré par gravité vers un refroidisseur du produit à lit fluidisé dont le rôle est d'abaisser la température du produit fini à 50°C à l'aide de l'air ambiant aspiré par deux ventilateurs.

L'enrobage :

Le produit sortant du refroidisseur à une température de 50°C alimente un élévateur à godets qui alimente à son tour l'enrobeur. Le produit marchand est enrobé par pulvérisation du fuel ou de l'huile aminée afin d'éviter la prise en masse, la formation des poussières et l'absorption de l'humidité lors du stockage.

Le produit sortant de l'enrobeur est évacué vers une bande de produit fini qui alimente trois installations de stockage à l'aide d'une série de convoyeurs à bande. (**Voir annexe**)



6-2-6- L'assainissement et le lavage des gaz :

Les gaz contenant de l'ammoniac, des poussières et de la vapeur d'eau sortant de tous les équipements de la ligne (granulateur, sécheur, enrobeur...) sont lavés par l'eau brute et l'acide phosphorique 29 %.

7- Conclusion :

Les éléments fertilisant majeurs sont l'azote, le phosphore et le potassium. Ils se trouvent à l'état naturel mais ne sont pas directement utilisables comme engrais, c'est la raison pour laquelle l'industrie prépare une gamme d'engrais chimiques dont la consommation est en pleine croissance. Les engrais se trouvent sous plusieurs formes mais les engrais granulés sont de plus en plus utilisés à l'échelle internationale notamment les engrais composés MAP/DAP.

Le procédé de fabrication des engrais selon le procédé JACOBS se fait en plusieurs étapes : La préneutralisation, la granulation, le séchage, la classification granulométrique, le refroidissement et l'enrobage.

Notions statistiques

I- Protocole d'évaluation d'une MA d'analyse physico-chimique quantitative à une MR :

I-1-Introduction :

Cette étude permet à un laboratoire de déterminer lui-même les caractéristiques comme la répétabilité et la justesse d'une méthode d'analyse quantitative et de la comparer à une méthode quantitative de référence ceci à travers des échantillons analyses plusieurs fois par les deux méthodes.

I-2-Domaine d'application :

Elle a pour Object de définir une procédure d'évaluation, par rapport à une méthode de référence, d'une méthode alternative quantitative, employée dans un laboratoire dans le domaine de l'analyse physico-chimique des engrais.

I-3- Définitions et outils statistique :

I-3-1- Définitions :



a- Méthode d'analyse :

Procédure écrite décrivant l'ensemble des moyens et modes opératoires nécessaires pour détecter et/ou [identifier] [...] l'analyte, c'est-à-dire : domaine d'application, principe et/ ou réactions, définitions, réactifs, appareillage, modes opératoires, expression des résultats, fidélité, rapport d'essai.

b- Méthode d'analyse de référence :

Méthode d'analyse reconnue par des experts ou prise comme référence par accord entre les parties, qui donne, ou est supposée donner la valeur de référence acceptée de la grandeur de l'analyte à mesurer.

c- Méthode d'analyse alternative :

Méthode d'analyse utilisée par le laboratoire à la place d'une méthode d'analyse de référence.

d- Fidélité : étroitesse d'accord entre des résultats d'essai indépendants obtenus sous des conditions stipulées.

e- Conditions de répétabilité : Conditions où les résultats d'essai indépendants sont obtenus par la même méthode sur des échantillons identiques dans le même laboratoire, par le même opérateur, utilisant le même équipement et pendant un court intervalle de temps.

f- Justesse : étroitesse de l'accord entre la valeur moyenne obtenue à partir d'une large série de résultats d'essai et une valeur de référence acceptée.

▼ **Tableau 2 : Outils statistique**

Symbole	Description	Formule
\bar{X}	Moyenne arithmétique d'une variable x dont on a n mesure	$\bar{X} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n}$
$S^2(x)$	Variance d'une variable x	$S^2(x) = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{X})^2}{n - 1}$
$S(x)$	Ecart type d'une variable x	$S(x) = \sqrt{S^2(x)}$
CV	Rapport entre l'écart-type et la moyenne	$\left(\frac{\sigma}{\bar{X}}\right) * 100$

I-3-2-Tests statistiques :

a- Principe :

Les essais ont pour but la détermination des caractéristiques de la MA par rapport à la MR. En outre, ils servent à effectuer des **tests statistiques** qui permettent la comparaison des deux méthodes.



b -Test de Chapiro et wilk :

b-i- But :

Vérification si l'échantillons x_1, \dots, x_n sont distribués normalement ou non.

La normalité des mesures est réalisée par le test de Chapiro et wilk. Ce test est réalisé par les étapes suivantes :

- Classement croissance des mesures.
- Détermination des coefficients de Shapiro-Wilk (a_i) pour n mesures
- Calcul de la différence $d_i = x_{n-i+1} - x_i$ et $SCE = \sum (x_i - \bar{X})^2$
- Comparaison du terme statistique observé selon Chapiro et wilk

$$W_{obs} = \frac{(\sum_{i=1}^n a_i (x_{n-i+1} - x_i))^2}{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{X})^2} \quad \text{avec} \quad W_{crit}(n, \alpha)$$

b-ii- Prise de décision :

- Si $W_{obs} > W_{crit}$ alors l'hypothèse de normalité est vérifiée.
- Si $W_{obs} \leq W_{crit}$ alors la normalité est non vérifiée.

c- Test de grubbs simple :

c-i- But :

On détermine les points aberrants par l'application du test de grubbs simple, ce test permet de détecter ses points en termes de dispersion de moyennes.

Le principe de ce test est basé sur le classement croissant des mesures et la comparaison des valeurs éloignées (la 1^{er} et la n^{ième}) avec la moyenne selon les formules suivantes :

$$G_1 = \frac{|x_1 - \bar{X}|}{\sigma} \quad \text{et} \quad G_n = \frac{|x_n - \bar{X}|}{\sigma} \quad \text{Les } G_i \text{ sont comparés avec } G_{cri}(\alpha, n)$$

c-ii- Prise de décision :

- Si G_i (G_1 ou G_n) est inférieur à G_{cri} , conclure que la valeur G_i n'est pas une pointe aberrante c'est-à-dire que les mesures sont acceptées.
- Si G_i est supérieur à G_{cri} , conclure que la valeur G_i est un point aberrant c'est-à-dire que les mesures non acceptées.

I-4- Répétabilité de la MA par rapport à la MR :

I-4-1- Vérification de la stabilité de la répétabilité dans un domaine d'application de la méthode (Test de Cochran) :



a- Définition :

Par l'application du test de Cochran on peut vérifier si la répétabilité d'une méthode est constante ou non selon sa formule générale $C_{obs} = \frac{S_{max}^2}{\sum_{i=1}^n S_i^2}$ qui est comparée avec la valeur tabulée de Cochran pour un risque α et p échantillons $C_{cri}(p, \alpha)$.

b- Règle de décision :

Si l'inégalité $C_{obs} \leq C_{cri}$ est vérifiée on accepte l'hypothèse selon laquelle les variances des échantillons sont égales entre elles.

I-4-2- Comparaison des variances de répétabilité :

a- Définition :

A partir des p échantillons, on calcule le rapport des deux variances de répétabilité de la méthode alternative et la méthode de référence selon les équations suivantes :

▼ **Tableau 3 : Symboles & Equations**

	Nombre total	Somme intra-échantillon	Variance	Rapport des 2 variances	F_{cri} bilatérale à 1%
MA	$N(x) = \sum_{i=1}^{p=5} n_i$	$SCE_r(x) = \sum_{i=1}^p \sum_{j=1}^{n_j} (x_{ij} - \bar{x}_i)^2$	$S_r^2(x) = \frac{SCE_r(x)}{N(x) - p}$	$q = \frac{S_r^2(x)}{S_r^2(z)}$	$F_1 = F(N(x)-p, N(z)-p, \alpha/2)$
MR	$N(z) = \sum_{i=1}^{p=5} m_i$	$SCE_r(z) = \sum_{i=1}^p \sum_{j=1}^{m_j} (z_{ij} - \bar{z}_i)^2$	$S_r^2(z) = \frac{SCE_r(z)}{N(z) - p}$		et $F_2 = F(N(x)-p, N(z)-p, 1-\alpha/2)$

Sachant que :

- n_i et m_i sont les nombres de répétition respectivement du MA et MR.
- x_{ij} et z_{ij} sont les mesures obtenus respectivement par MA et MR

La comparaison des répétabilité des deux méthodes s'établit en comparant q à F_1 et F_2 , les valeurs critiques bilatérales d'une variable de Fisher au risque d'erreur α , avec $N(x)-p$ et $N(z)-p$ degrés de liberté (voir tableau)

b-La règle de décision :

- Si $q > F_2$, conclure que les répétabilités des 2 méthodes sont différentes, et de plus la répétabilité de MA est jugée supérieure à la répétabilité MR. La répétabilité de MA n'est pas jugée acceptable.
- Si $q < F_1$ conclure que les répétabilités des 2 méthodes sont différentes, mais la répétabilité de MA est jugée inférieure à la répétabilité MR. La répétabilité de MA est jugée acceptable.



➤ Si q est compris entre F_1 et F_2 , conclure que la répétabilité des 2 méthodes sont équivalente, et de plus que la répétabilité de MA est jugée supérieure à la répétabilité MR. La répétabilité de MA est jugée acceptable.

I-5-La justesse de MA par rapport à la MR:

a- Principe :

La justesse de la MA par rapport à la MR s'établit sur un domaine où les répétabilités des 2 méthodes sont acceptables.

La justesse est vérifiée par le rapport suivant : $w = \frac{|\bar{d}|}{s(d)}$ avec :

$$d_i = \bar{x}_i - \bar{z}_i \quad ; \quad \bar{d} = \frac{\sum d_i}{p} \quad \text{Et} \quad S(d) = \sqrt{\frac{\sum_i (d_i - \bar{d})^2}{p-1}}$$

b- La règle de décision :

Pour un risque α

- Si $w \leq 3$, conclure que les deux méthodes ont la même justesse.
- Si $w > 3$, conclure que la MA est juste par rapport à la MR.

I-6-La comparaison de deux moyennes :

La comparaison des moyennes est réalisée dans le cas où les variances sont homogènes et pour vérifier l'homogénéité des variances on applique le test de Fisher.

I-6-1- Test de Fisher :

a- Lancement de test :

Soit deux populations de variances σ^2_1 et σ^2_2

$v_1 = n_1 - 1$ est le ddl de la population 1 et n_1 est le nombre de mesure.

$v_2 = n_2 - 1$ est le ddl de la population 2 et n_2 est le nombre de mesure.

On pose $H_0 : \sigma^2_1 = \sigma^2_2$

$H_1 : \sigma^2_1 \neq \sigma^2_2$

Alors, il s'agit d'un test bilatéral.

b- Prise de décision :

Sous H_0 , la statistique du test de comparaison de deux variance suit la loi de Fisher –Snedecor à

$v_1 = n_1 - 1$ et $v_2 = n_2 - 1$ ddl, elle est définie par la formule suivante:



$$F_{cal} = \frac{S_{max}^2}{S_{min}^2} > 1$$

Le rejet de H_0 intervient, pour le test bilatéral à $v_1=n_1 - 1$ et $v_2=n_2 - 1$ ddl et un niveau de signification α , quand :

$$F_{cal} > F_{cri}(v_1, v_2, 1 - \alpha/2)$$

I-6-2- Test de student :

a- Lancement de test :

Soit deux populations de moyennes \bar{X}_1 et \bar{X}_2 et de variances S_1^2 et S_2^2

La variance commune des deux populations est : $S^2 = \frac{(n_1-1)S_1^2 + (n_2-1)S_2^2}{n_2 + n_1 - 2}$

On pose $H_0 : \bar{X}_1 - \bar{X}_2 = 0$

$H_1 : \bar{X}_1 - \bar{X}_2 \neq 0$

Sous H_0 , la statistique du test de comparaison de deux moyennes suit la loi de Student à $n_2 + n_1 - 2$ ddl, elle est définie par la formule suivante:

$$T_{cal} = \frac{|\bar{X}_1 - \bar{X}_2|}{\sqrt{S^2 \left(\frac{1}{n_1} + \frac{1}{n_2} \right)}}$$

b- Prise de décision :

Pour un test bilatéral à $n_2 + n_1 - 2$ ddl et un niveau de signification α , on accepte H_0 quand : $T_{cal} \leq T_{cri}(n_1+n_2-2, 1- \alpha/2)$; c'est-à-dire que les deux moyennes sont identiques.

II- Méthode de résolution des problèmes (Ichikawa):

II-1-Définition :

Le diagramme causes - effet est une représentation graphique simple qui, pour un effet (un défaut, une caractéristique, un phénomène...), tente d'identifier l'ensemble des causes, des facteurs potentiels pouvant l'affecter et donc de déterminer les moyens pour y remédier.

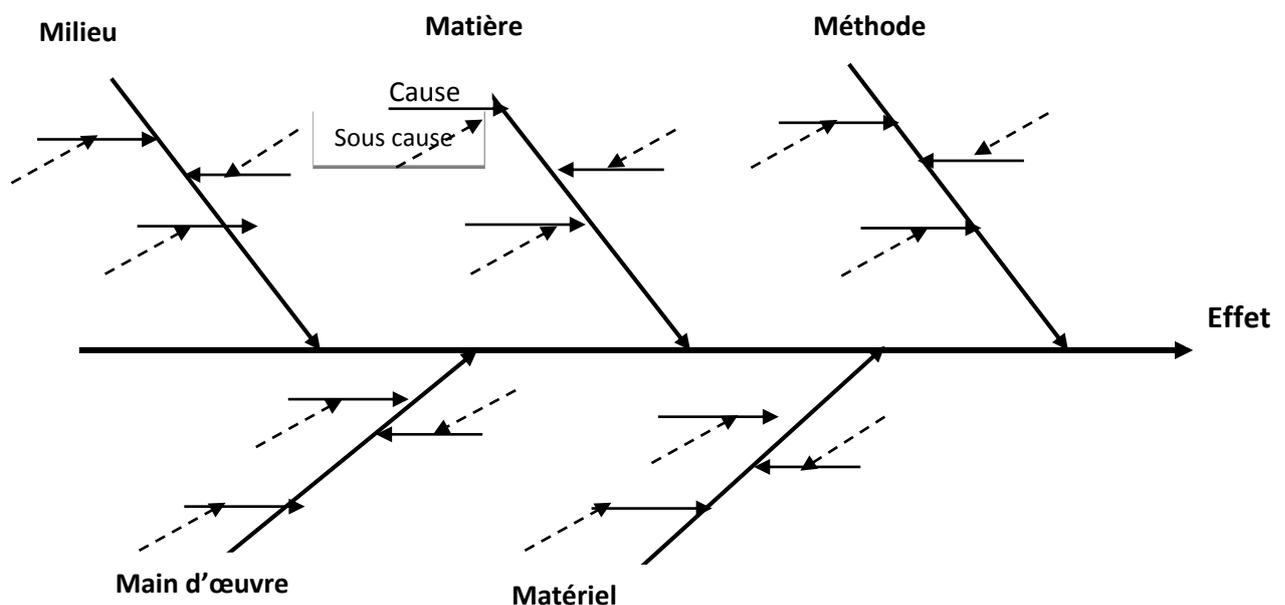
II-2-Objectifs :

- ♣ Classer par famille et sous-familles toutes les causes d'un problème déterminé
- ♣ Visualiser de façon claire cette relation ordonnée de causes à effet.
- ♣ Approfondir et explorer toutes les dimensions d'une situation donnée.

II-3-Construction du diagramme :

Le diagramme d'Ishikawa se construit par les étapes suivantes :

- ★ Placer une flèche horizontalement, pointée vers le problème identifié ou le but recherché.
- ★ Regrouper les causes potentielles en familles, appelées les 5M (milieu, méthode, matériel, main d'œuvre et matière).
- ★ Tracer les flèches secondaires correspondant au nombre de familles de causes potentielles identifiées, et les raccorder à la flèche principale. Chaque flèche secondaire identifie une des familles de causes potentielles.



▲ Figure 8 : diagramme de la cause-effet

Lorsqu'un diagramme est bien renseigné, il faut aller vérifier sur le site que les causes citées engendrent réellement l'effet.



Partie expérimentale

I-Dosage de l'anhydride phosphorique P_2O_5 par la MA & la MR:

I-1-Introduction :

Pour réaliser cette étude, on a effectué n_i répétitions pour chaque échantillon avec la méthode alternative et m_i répétitions avec la méthode de référence (il se peut que n_i soit différent m_i).

I-2-Extraction du phosphore soluble dans le citrate d'ammonium neutre :

I-2-1-Objectif :

La présente partie a pour objet d'extraction du phosphore soluble dans le citrate d'ammonium neutre.

I-2-2- Domaine d'application :

La présente méthode s'applique à tous les engrais pour lesquels est prévue la solubilité dans le citrate d'ammonium neutre.

I-2-3-Principe :

Extraction du phosphore à la température de 65 ° C au moyen d'une solution de citrate d'ammonium neutre (pH = 7,0) dans des conditions déterminées.

I-2-4-Réactifs :

Eau distillée

Solution neutre de citrate d'ammoniaque (pH = 7,0) (Cette solution doit contenir par litre 185 g d'acide citrique pur, cristallisé, et doit avoir un poids spécifique de 1,09 à 20 °C et un pH de 7,0).

I-2-5- Appareillage :

Matériel courant de laboratoire

Bain-marie réglable par thermostat à 65 ° C, muni d'un agitateur convenable.

I-2-6-Préparation de l'échantillon :

La préparation d'un échantillon final reçu au laboratoire est une suite d'opérations, le plus souvent tamisages, broyages et homogénéisation, à conduire de telle sorte que:

- D'une part, la plus petite pesée prévue par les méthodes d'analyses soit représentative de l'échantillon pour laboratoire,
- D'autre part, la finesse de l'engrais ne puisse être modifiée par la préparation au point d'en affecter sensiblement les solubilités dans les différents réactifs d'extraction.

I-2-7- Mode opératoire :



a- Prise d'essai :

Dans des erlenmeyers de 250 ml contenant 50 ml de solution de citrate d'ammonium, transférer 0,5 ou 1 g d'engrais à analyser.

On a cinq échantillons des engrais présentés sur le tableau suivant :

▼ **Tableau 4** : Les cinq types d'échantillons

	ASP	MAP	DAP	NPS	NPK
Nom	Ammonium Sulfo-Phosphate	Mono Ammonium Phosphate	Di Ammonium Phosphate	Super Phosphates d'Ammonium	Engrais triple constitué du N, P et K
PE (g)	0.5	0.5	0.5	1	1

b- Solubilisation de l'échantillon :

Boucher hermétiquement les erlenmeyers et agiter pour bien mettre l'engrais en suspension sans formation de grumeaux.

Après une agitation d'une heure exactement, retirer les erlenmeyers du bain-marie.

Refroidir immédiatement jusqu'à la température ambiante et transvaser quantitativement le contenu des erlenmeyer dans des fioles jaugées de 500 ml à l'aide d'un jet d'eau. Porter au volume avec de l'eau, homogénéiser. Filtrer sur un filtre plissé sec à vitesse de filtration moyenne, en éliminant les premières portions du filtrat (50 ml environ).

On recueillera ensuite environ 100 ml du filtrat limpide.

I-3-Dosage de l'anhydride phosphorique par colorimétrie (spectrophotométrie automatique à flux continu):

I-3-1-Principe :

En présence de vanadate et molybdate, les orthophosphates donnent en milieu acide, un complexe jaune, dont l'intensité de la coloration est mesurée à 430 nm.

La mesure colorimétrique est réalisée automatiquement à l'aide d'un analyseur (SKALAR).

I-3-2-Domaine d'application :

La méthode est applicable aux différents types d'engrais (MAP, DAP, ASP, NPS et NPK).

I-3-3-Réactifs:

Acide nitrique 1,38 g/ml

Vanadate d'ammonium

Molybdate d'ammonium

Dihydrogénophosphate de potassium

Vanado-molybdique préparé comme suit :

Mélanger dans l'ordre et en proportions égales les solutions A, B, C et continuer avec D, E, et F :

- Solution A: préparer 2L d'une solution d'un volume d'acide nitrique concentré et deux volumes d'eau distillée.
- Solution B: dissoudre 5g de vanadate d'ammonium dans 500ml d'eau distillée ajouter 40ml d'acide nitrique concentré, après refroidissement compléter le volume à 2L avec l'eau distillée
- Solution C: dissoudre 100g de molybdate d'ammonium dans 1L de l'eau distillée chaude, compléter à 2L d'eau distillée après refroidissement
- Solution D: mélanger dans l'ordre A, B et C.
- Solution E: Diluer 200 ml de la solution D à 1L
- Solution F: Diluer la solution E volume à volume avec de l'eau distillée (solution utilisée pour l'analyse)

I-3-4-Appareillage :

Matériel courant de laboratoire

Analyseur à flux continu (SKALAR)

I-3-5-Mode opératoire :

a- Prise d'essai :

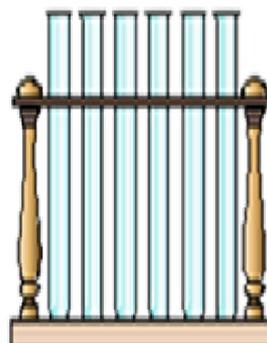
Après l'Extraction du phosphore soluble dans le citrate d'ammonium neutre et la filtration de notre solution, on introduit le filtrat dans des godets pour l'analyser.

b- Analyse :

L'analyse est réalisé automatiquement à l'aide d'un analyseur à flux continu (où les opérations unitaires sont effectuées au cours d'un trajet à partir du point d'injection de l'échantillon jusqu'à son rejet final.)



Filtration des solutions



Tube d'essai



SKALAR



▲ **Figure 10** : Photos prise d'essai et analyse par SKALAR

I-3-6-Expression des résultats :

Les données d'analyse sont traitées par le logiciel et conservées en mémoire. Ce logiciel comprend des options qui les résultats sous forme de concentration ou d'intensité, ainsi que la possibilité d'affichage des données statistiques.

I-3-7-Présentation des résultats :

Les prises d'essai (g) et les résultats des mesures (g/l) de différents échantillons d'engrais sont donnés par le tableau suivant :

▼ **Tableau 5** : Prises d'essais & résultats des mesures par la méthode alternative

N° d'essais	Type d'engrais									
	NPS		MAP		DAP		ASP		NPK	
	PE	%P ₂ O ₅	PE	%P ₂ O ₅	PE	%P ₂ O ₅	PE	%P ₂ O ₅	PE	%P ₂ O ₅
1	0,5004	44,65	0,502	50,96	0,5	45,74	1,0041	36,69	1,0021	16,93
2	0,5	44,79	0,5009	51,14	0,5009	45,78	1,0022	36,69	1,0008	17,26
3	0,4996	44,95	0,5086	51,31	0,5014	45,78	1,0021	36,92	1,0018	17,39
4	0,4999	45,13	0,5033	51,75	0,5014	45,83	1,007	36,96	1,001	17,41
5	0,5007	45,28	0,5008	51,79	0,5003	46,21	0,9986	37,05	1,0023	17,51
6	0,5018	45,33	0,502	51,81	0,5034	46,26	1,0004	37,1	1,0043	17,58
7	0,501	45,49	0,5005	51,83	0,004	46,29	1,006	37,17	1,0072	17,71
8	0,5006	45,51	0,5008	51,98	0,5022	46,38	1,0026	37,24	1,0042	17,71
9	0,5001	45,71	0,5006	52,04	0,4981	46,49	0,9987	37,27	1,0001	17,77
10	0,5	45,73	0,5006	52,15	0,5	46,58	1,0041	37,73	1,5003	17,82

I-3-8-Traitement des résultats :

a- Calcul des paramètres statistiques :

▼ **Tableau 6** : La moyenne, l'écart type et le coefficient de variance

N° d'essais	Type d'engrais				
	NPS	MAP	DAP	ASP	NPK
\bar{X} (g/l)	45,26	51,68	46,13	37,08	17,51
S^2 (g/l) ²	0,14	0,16	0,10	0,09	0,07
σ (g/l)	0,37	0,40	0,32	0,31	0,27
CV	0,82	0,78	0,70	0,82	1,56



b-La normalité des mesures :

La vérification de la normalité des mesures est réalisée par application du test de Chapiro et wilk :

▼ **Tableaux 7, 8, 9,10 : Test de Chapiro et wilk**

	SCE = (x _i - X̄)²					a _i (n=10)	d _i				
	NPS	MAP	DAP	ASP	NPK		NPS	MAP	DAP	ASP	NPK
1	0,3684	0,5127	0,1552	0,1537	0,3352	0,5739	1,08	1,19	0,84	1,04	0,89
2	0,2181	0,2873	0,1253	0,1537	0,062	0,3291	0,92	0,90	0,71	0,58	0,51
3	0,0942	0,134	0,1253	0,0262	0,0142	0,2141	0,56	0,67	0,60	0,32	0,32
4	0,0161	0,0055	0,0924	0,0149	0,0098	0,1224	0,36	0,08	0,46	0,21	0,30
5	0,0005	0,013	0,0058	0,001	1E-06	0,0399	0,05	0,02	0,05	0,05	0,07
6	0,0053	0,018	0,0159	0,0003	0,005						
7	0,0543	0,0237	0,0243	0,0077	0,0404						
8	0,064	0,0924	0,0605	0,025	0,0404						
9	0,2052	0,1325	0,1267	0,0353	0,0681						
10	0,2237	0,2247	0,1989	0,4199	0,0967						
Σ(x _i - X̄)²	1,25	1,4436	0,9304	0,8378	0,6719						

	(a _i *d _i)²				
	NPS	MAP	DAP	ASP	NPK
1	0,6198	0,6829	0,4821	0,5969	0,5108
2	0,3028	0,2962	0,2337	0,1909	0,1678
3	0,1199	0,1434	0,1285	0,0685	0,0685
4	0,0441	0,0098	0,0563	0,0257	0,0367
5	0,0020	0,0008	0,0020	0,0020	0,0028
Σ(a _i *d _i)²	1,1849	1,2841	0,8145	0,7814	0,6188

	NPS	MAP	DAP	ASP	NPK
Σ(a _i *d _i)²	1,185	1,284	0,814	0,781	0,619
SCE	1,250	1,444	0,930	0,838	0,672
W _{obs}	0,948	0,889	0,875	0,933	0,921
W _{crit}	0.781				

➤ **Discussion :**

La comparaison du seuil critique lu dans la table pour n = 10 avec un risque de 1% (**W_{crit}(n=10 ; 1%) = 0.781**) avec W_{obs} (comme exemple **W_{obs} (NPS)=0,948**) de chaque type d'engrais conduit à une normalité vérifiée.

c-Les points aberrants :

On détermine les points aberrants par l'application du test de grubbs simple.

▼ **Tableau 11 : Test de grubbs**



N° d'essais	G ₁	G ₂	G ₃	G ₄	G ₅	G ₆	G ₇	G ₈	G ₉	G ₁₀	G _{obs1}	G _{obs10}	G _{cri(1%)}
NPS	44,65	44,79	44,95	45,13	45,28	45,33	45,49	45,51	45,71	45,73	1,629	1,269	2.482
MAP	50,96	51,14	51,31	51,75	51,79	51,81	51,83	51,98	52,04	52,15	1,788	1,184	
DAP	45,74	45,78	45,78	45,83	46,21	46,26	46,29	46,38	46,49	46,58	1,225	1,387	
ASP	36,69	36,69	36,92	36,96	37,05	37,1	37,17	37,24	37,27	37,73	1,285	2,124	
NPK	16,93	17,26	17,39	17,41	17,51	17,58	17,71	17,71	17,77	17,82	2,119	1,138	

➤ **Discussion :**

D'après le tableau ci-dessus on a $G_{cri} > G_{obs}$ (exemple : $G_{obs1}(NPK) = 2.119 < G_{cri} = 2.482$), On conclut que n'existent pas des points aberrants.

I-4-Dosage de l'anhydride phosphorique par colorimétrie manuelle :

I-4-1-Principe :

En présence des ions vanadiques et molybdiques, les orthophosphates donnent en milieu acide, le complexe phosphovanadomolybdique d'une coloration jaune, dont l'absorbance est mesurée à 430 nm par spectrophotométrie.

I-4-2-Domaine d'application :

La méthode est applicable aux différents types d'engrais (MAP, DAP, ASP, NPS et NPK).

I-4-3-Réactifs :

Ce sont les mêmes que ceux utilisés dans le dosage par spectrophotométrie automatique.

Solutions-étalons de P₂O₅ :

Constituer une solution-mère en introduisant 2.875 g de phosphate monopotassique (KH₂PO₄) dans une fiole jaugée de 1000 ml.

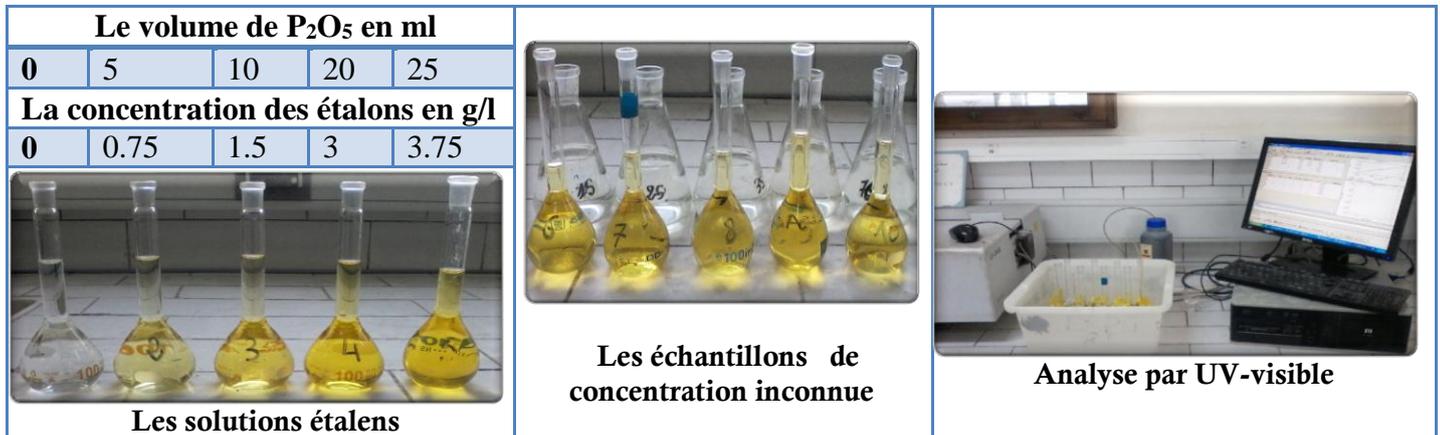
Dissoudre dans environ 500 ml d'eau. Après dissolution, compléter au trait de jauge. La solution contient 1.5 g/l en P₂O₅.

Préparer une solution mère contenant 150 mg/l en P₂O₅ à partir de la solution contenant 1.5 g/l en P₂O₅ : Diluer 100 ml de cette solution dans 1 litre d'eau distillée.

Préparation des étalons :

Dans des fioles jaugées de 100 ml, préparer cinq solutions filles à partir de la solution mère conformément au tableau ci-dessous : les introduire dans des fioles jaugées de 100 ml puis ajouter 20ml

de réactif vanadomolybdique et compléter au volume avec de l'eau distillée sans attendre. Agiter et laisser reposer au moins 15 mn et au plus 30mn après la mise à volume.



▲ **Figure 11** : Photos de la complexation et l'analyse par la méthode de manuelle

Remarque:

Les différentes intensités de la couleur jaune observée dans les fioles sont justifiées par la complexation de l'élément phosphore P par le réactif vanadomolybdique, cette intensité représente le pourcentage de P₂O₅ existe dans le complexe sous forme de PO₄³⁻ :



I-4-4-Appareillage :

- Matériel courant de laboratoire
- Spectrophotomètre

I-4-5-Mode opératoire :

a- Prise d'essai :

Après l'Extraction du phosphore soluble dans le citrate d'ammonium neutre et la filtration de notre solution, prélever un volume V (le cas général : 5 ml), l'introduire dans des fioles jaugées de 100 ml.

b- Mesure :

Ajouter 20 ml de réactif vanadomolybdique et compléter au volume avec de l'eau distillée sans attendre. Agiter et laisser reposer au moins 15 min et au plus 30min après la mise à volume.

Faites passer les étalons puis les échantillons au spectrophotomètre à une longueur d'onde de 430 nm.

I-4-6-Expression des résultats :

Soit :
$$\text{P}_2\text{O}_5 \% = \frac{m \times v \times 100}{V \times \text{PE}}$$

$$\text{P}_2\text{O}_5 \% = \frac{C \times 10}{\text{PE}}$$

m : masse de P_2O_5 contenue dans l'aliquote (5 ml) en mg

PE : masse de la prise d'essai initial en gramme

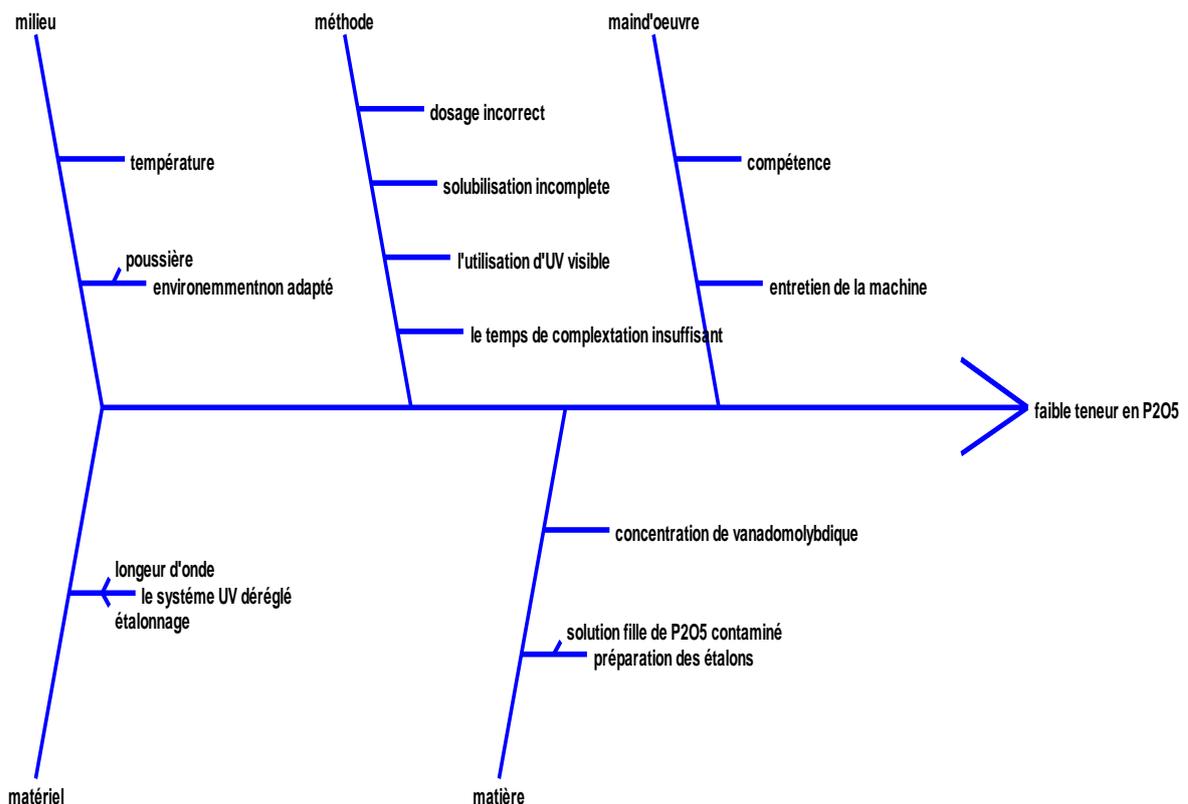
v : volume prélevé en ml (5 ml)

V : volume d'enfiolage en ml (500 ml)

➤ **Remarque :**

Les résultats obtenus par la méthode colorimétrie automatique sont de faibles teneurs en P_2O_5 par rapport à celles obtenues par la méthode colorimétrique détectée par flux continu (SKALAR), pour résoudre ce problème on applique le diagramme de cause-effet d'Ichikawa :

➤ **Diagramme d'Ichikawa :**



▲ **Figure 12 : diagramme d'Ichikawa**

D'après ce diagramme on prend les actions correctives suivantes :

- Refaire les essais à nouveau avec le réactif vanadomolybdique diluée (50%),



- Bon pratique,
- Nettoyage de l'appareil,
- après la solubilisation et la filtration de 0.5844g de l'échantillon (DAP), on fait 4 essais à partir de même solution dans les fioles suivantes :

prise d'essai de la solution mère (ml)	5	10	5	5
		Prise 5ml de la fiole de 250ml diluée dans une autre de 250ml		
Fiole de	100	250	250	500
Vanadomolybdique	Concentré (en excès)	Concentré	Concentré	Concentré
Teneur en P ₂ O ₅ dans une fiole de 500ml	46.75	45.84	45.86	43.72

Par conséquence, le problème détecté est résolu par l'utilisation d'une part du réactif concentré à cause de la complexation incomplète de P₂O₅, d'autre part, la fiole de 100ml reste la plus acceptable grâce à la faible incertitude (précisément).

I-4-7-Présentation des résultats :

Les résultats des mesures sont présentés sur le tableau suivant avec des calculs statistiques :

▼ **Tableau 12** : Données expérimentales pour la méthode de référence

N° d'essais	1	2	3	4	5	6	7	
type d'engrais	NPS	44,46	45,77	45,78	45,88	46,2	46,23	46,45
	MAP	50,44	50,69	51,58	51,72	52,19	52,72	52,97
	DAP	45,79	46,36	46,54	47,06	47,23	47,4	47,49
	ASP	36,75	36,93	37,7	38,2	38,24	38,39	38,52
	NPK	17,48	17,86	18,23	18,24	18,25	18,5	18,58

I-4-8-Traitement des résultats :

a- Calcul des paramètres statistique s:

▼ **Tableau 13** : La moyenne, l'écart type et le coefficient de variance

N° d'essais	le type de l'engrais				
	NPS	MAP	DAP	ASP	NPK
\bar{X}	45,82	51,76	46,84	37,82	18,16
S^2	0,43	0,92	0,39	0,51	0,14
σ	0,65	0,96	0,63	0,72	0,38
CV	1,43	1,85	1,34	1,9	2,09



b- La normalité des résultats :

On utilise le test de Shapiro-Wilk pour 1% et n=7.

▼ **Tableau 14 : Test de Shapiro-Wilk**

a_i		0,6233	0,3031	0,1401	0			
d_i		d ₁	d ₂	d ₃	d ₄	SCE	W _{obs}	W _{cri}
type d'engrais	NPS	1,99	0,46	0,42	0	2,567	0,806	0,803
	MAP	2,53	2,03	0,61	0	5,492	0,945	
	DAP	1,70	1,04	0,69	0	2,359	0,918	
	ASP	1,77	1,46	0,54	0	3,087	0,852	
	NPK	1,10	0,64	0,02	0	0,864	0,901	

➤ **Discussion :**

Puisque les différents W_{obs} compris entre 0.806 et 0.945 sont supérieur à W_{cri} qui est égale 0.803, alors la normalité de la table est acceptée au risque de 1%.

c- Les points aberrants :

L'existence de ces points est détectée par le test de Grubbs (n=7, 1%) selon le tableau suivant :

▼ **Tableau 15, 16 : Test de Grubbs**

G_i		G₁	G₂	G₃	G₄	G₅	G₆	G₇	G_{min}	G_{max}	G_{cri}
type d'engrais	NPS	1,364	0,054	0,044	0,056	0,376	0,406	0,626	2,086	0,957	2,020
	MAP	1,319	1,069	0,179	0,039	0,431	0,961	1,211	1,378	1,266	
	DAP	1,049	0,479	0,299	0,221	0,391	0,561	0,651	1,672	1,039	
	ASP	1,069	0,889	0,119	0,381	0,421	0,571	0,701	1,490	0,978	
	NPK	0,683	0,303	0,067	0,077	0,087	0,337	0,417	1,800	1,099	

➤ **Discussion :**

On constate que pour notre exemple, on n'a pas de valeurs aberrantes car G_{max} et G_{min} sont tous les deux plus petits que la valeur lue sur la table de Grubbs à 5% sauf que le G_{min} de NPS est un point aberrant. Puisque il est aberrant on l'élimine et on refait le calcul seulement pour NPS.

Essai	1	2	3	4	5	6	Ȳ	σ	G_{cri}
NPS	45,77	45,78	45,88	46,2	46,23	46,45	46,05	0,28	
G _i	G ₁	G ₂	G ₃	G ₄	G ₅	G ₆	G _{min}	G _{max}	
	0,282	0,272	0,172	0,148	0,178	0,398	1,002	1,417	2,02



II-Comparaison entre les 2 méthodes :

II-1-But :

Cette étude permet de comparer la répétabilité et la justesse de la méthode alternative avec la méthode de référence à travers les résultats d'analyses des 5 échantillons d'engrais.

II-2-Organisation :

Pour réaliser cette comparaison on construit ce tableau à partir des résultats des mesures de façon que :

n_i le nombre de répétitions de MA et m_i nombre de répétitions de MR

x_{ij} les mesures obtenues par MA et z_{ij} les mesures obtenues par MR

$d_i = \bar{x}_i - \bar{z}_i$ la différence entre les moyennes

▼ **Tableaux 17,18 :** Données expérimentales pour la méthode alternative et de référence

Méthode Alternative (SKALAR = MA)														
	Répétition										Effectif	Moyenne	Variance	
Type	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	n_i	\bar{X}_i	S^2	
NPS	44,65	44,79	44,95	45,13	45,28	45,33	45,49	45,51	45,71	45,73	10	45,26	0,139	
MAP	50,96	51,14	51,31	51,75	51,79	51,81	51,83	51,98	52,04	52,15	10	51,68	0,160	
DAP	45,74	45,78	45,78	45,83	46,21	46,26	46,29	46,38	46,49	46,58	10	46,13	0,103	
ASP	36,69	36,69	36,92	36,96	37,05	37,1	37,17	37,24	37,27	37,73	10	37,08	0,093	
NPK	16,93	17,26	17,39	17,41	17,51	17,58	17,71	17,71	17,77	17,82	10	17,51	0,075	
Méthode Référence (UV = MR)														
	Répétition										Effectif	Moyenne	Variance	Différence
Type	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	m_i	\bar{Z}_i	S^2	d_i
NPS	45,77	45,78	45,88	46,2	46,23	46,45					6	46,05	0,079	-0,79
MAP	50,44	50,69	51,58	51,72	52,19	52,72	52,97				7	51,76	0,915	-0,08
DAP	45,79	46,36	46,54	47,06	47,23	47,4	47,49				7	46,84	0,393	-0,70
ASP	36,75	36,93	37,7	38,2	38,24	38,39	38,52				7	37,82	0,515	-0,74
NPK	17,48	17,86	18,23	18,24	18,25	18,5	18,58				7	18,16	0,144	-0,65

II-3-Répétabilité du MA par rapport à la MR:

La répétabilité est évaluée par un écart type de répétabilité $S_r(x)$ et $S_r(z)$ respectivement de MA et MR si on a montré que la répétabilité est jugée constante dans le domaine d'application de la méthode.

II-3-1- Vérification de la stabilité de la répétabilité :

➤ *Test*

La répétabilité est vérifiée par l'application du test de Cochran selon sa formule général $C_{obs} = \frac{S_{max}^2}{\sum_{i=1}^n S_i}$ qui comparée avec la valeur tabulée de Cochran $C_{cri}(p=5, 1\%)$.

Pour MA on a $C_{xobs} = \frac{S_{max}^2(x)}{\sum_{i=1}^{n=5} S_i(x)}$ et pour MR on a $C_{zobs} = \frac{S_{max}^2(z)}{\sum_{i=1}^{m=5} S_i(z)}$

▼ **Tableau 19** : La répétabilité des méthodes selon cochran

Méthode	$S_{max}^2(x)$	$\sum s_i$	C_{xobs}	$C_{cri}(5, 1\%)$
MA	0,160	0,570	0,281	0.393
MR	0,915	2,046	0,447	0.564

➤ *Discussion*

La comparaison de C_{obs} de chaque méthode avec la valeur critique C_{cri} (pour la MA on a $C_{obs}=0,281 < C_{cri}0,393$ et pour la MR on a $C_{obs}=0,447 < C_{cri}0,564$) implique que la répétabilité de la méthode est constante dans tout le domaine d'application

II-3-2- Comparaison des variances de répétabilité :

A partir des $p=5$ échantillons, on calcule le rapport de la variance de la répétabilité des 2 méthodes selon les équations suivantes :

▼ **Tableau 20** : Outils de Comparaison des variances de répétabilité



	Nombre total	Somme intra-échantillon	Variance	Rapport des 2 variances	F _{cri} bilatérale à 1%
MA	$N(x) = \sum_i^{p=5} n_i$	$SCE_r(x) = \sum_{i=1}^p \sum_{j=1}^{n_j} (x_{ij} - \bar{x}_i)^2$	$S_r^2(x) = \frac{SCE_r(x)}{N(x) - p}$	$q = \frac{S_r^2(x)}{S_r^2(z)}$	$F_1 = F(N(x)-p, N(z)-p, \alpha/2)$ et $F_2 = F(N(x)-p, N(z)-p, 1-\alpha/2)$
MR	$N(z) = \sum_i^{p=5} m_i$	$SCE_r(z) = \sum_{i=1}^p \sum_{j=1}^{m_j} (z_{ij} - \bar{z}_i)^2$	$S_r^2(z) = \frac{SCE_r(z)}{N(z) - p}$		

a- Application :

Les résultats de comparaison des 2 méthodes sont résumés sur les tableaux suivant :

▼ **Tableau 21** : La somme des carrées des écarts au moyennes

		NPS		MAP		DAP		ASP		NPK	
$(x_{ij} - \bar{X})$	1	0,3684	1,8496	0,5127	1,7424	0,1552	1,1025	0,1537	1,1449	0,3352	0,4624
	2	0,2181	0,0025	0,2873	1,1449	0,1253	0,2304	0,1537	0,7921	0,062	0,09
	3	0,0942	0,0016	0,134	0,0324	0,1253	0,09	0,0262	0,0144	0,0142	0,0049
	4	0,0161	0,0036	0,0055	0,0016	0,0924	0,0484	0,0149	0,1444	0,0098	0,0064
	5	0,0005	0,1444	0,013	0,1849	0,0058	0,1521	0,001	0,1764	1E-06	0,0081
	6	0,0053	0,1681	0,018	0,9216	0,0159	0,3136	0,0003	0,3249	0,005	0,1156
	7	0,0543		0,0237		0,0243		0,0077		0,0404	
	8	0,064		0,0924		0,0605		0,025		0,0404	
	9	0,2052		0,1325		0,1267		0,0353		0,0681	
	10	0,2237		0,2247		0,1989		0,4199		0,0967	
$\sum(x_{ij} - \bar{X})^2$		1,25	2,1698	1,4436	4,0278	0,9304	1,937	0,8378	2,5971	0,6719	0,6874

▼ **Tableau 22** : Le rapport q et les valeurs critiques de Fisher

	SCE	P	N	N-P	S ²	q	F ₁	F ₂
MA(x)	5,1337	5	50	45	0,1141	0,2498	2,45	2,72
MR(z)	11,419	5	30	25	0,4568			

b- Prise de décision :



D'après le tableau ci-dessus on constate que le rapport q est inférieur à F_1 et F_2 , donc les répétabilités des 2 méthodes sont différentes, mais la répétabilité de MA est jugée inférieure à la répétabilité MR. Et on peut dire que La répétabilité de MA est jugée acceptable.

II-4-La justesse de MA par rapport à la MR:

a - Application :

Parmi les tests qui permet de vérifier la justesse de la méthode on applique le test de justesse (w).

b- Prise de décision :

▼ **Tableau 23** : Test de justesse

d_i	SCE	S(d)	w
-0,79	0,039	0,291	2,036
-0,08	0,262		
-0,7	0,012		
-0,74	0,022		
-0,65	0,003		

$$\text{Soit } \bar{d} = 0,592 \implies S(d) = 0,291 \text{ et } w = 2,04$$

Puisque $w < 3$ alors on admet que les 2 méthodes ont la même justesse.

II-5-Résumé :

L'utilisation de la méthode alternative (méthodes automatiques) a de nombreux avantages :

✚ Diminution des coûts de travail

Diminuer la consommation et le coût des réactifs utilisés

✚ Rapidité d'exécution

Les instruments automatiques sont tout désignés pour effectuer du contrôle de la qualité et du contrôle de procédé. Ils permettent de minimiser les pertes occasionnées par un trop grand retard à réagir à une perturbation.

✚ Meilleure reproductibilité

La machine ne se fatigue pas. Sa facilité à reproduire temporellement (même manière, même durée).

III-Optimisation du temps d'analyse :

III-1-Problématique et motivation :

Maitriser la complexité, réduire le temps et le cout d'analyse, garantir les niveaux de qualité exigées sont aujourd'hui des enjeux majeurs pour les industriels...



Et afin de répondre à cette demande un autre sujet a été traité en parallèle avec ce travail, et qui vise l'optimisation de temps d'analyse tout en conservant un bon résultat d'analyse.

Afin d'optimiser le temps d'analyse, il a fallu rechercher les paramètres les plus influents sur ce temps.

III-2-Organisation :

Pour réaliser ce travail, on a effectué plusieurs essais pour chaque échantillon par la variation du temps de solubilisation entre 1 h et 20 minutes.

III-3-La normalité :

a- Application :

▼ Tableaux 25, 26, 27,28 : Données expérimentales pour un temps de solubilisation de 30 mn

essais	NPS	MAP	DAP	ASP	NPK
1	44,8	50,61	45,66	37,03	16,97
2	44,8	50,65	45,86	37,17	17,29
3	44,81	50,74	46	37,19	17,35
4	44,86	50,76	46	37,26	17,38
5	44,93	50,8	46,11	37,26	17,42
6	44,94	50,81	46,15	37,28	17,44
7	45	50,97	46,19	37,28	17,48
8	45,06	51,15	46,22	37,3	17,61
9	45,1	51,21	46,25	37,3	17,64
10	45,13	51,22	46,28	37,55	17,68
\bar{X}	44,94	50,89	46,07	37,26	17,43
S^2	0,016	0,053	0,038	0,017	0,042
σ	0,126	0,23	0,195	0,131	0,206

	$(x_i - \bar{X})^2$				
essais	NPS	MAP	DAP	ASP	NPK
1	0,064	0,061	0,1697	0,0538	0,2079
2	0,0372	0,0428	0,0449	0,0085	0,0185
3	0,0177	0,0137	0,0052	0,0052	0,0058
4	0,0086	0,0094	0,0052	4E-06	0,0021
5	0,0069	0,0032	0,0014	4E-06	4E-05
6	0,004	0,0032	0,0061	0,0003	0,0002
7	5E-05	0,0022	0,0139	0,0003	0,0029
8	0,0428	0,0128	0,0219	0,0014	0,0339
9	0,0713	0,1246	0,0317	0,0014	0,0458
10	0,1136	0,1318	0,0433	0,0829	0,0645
SCE	0,3662	0,4048	0,3434	0,154	0,3816

	$(a_i * d_i)^2$				
	NPS	MAP	DAP	ASP	NPK
1	0,1894	0,3501	0,3558	0,2984	0,4075
2	0,0987	0,1843	0,1283	0,0428	0,1152
3	0,0535	0,0878	0,0471	0,0236	0,0557
4	0,0171	0,0257	0,0233	0,0024	0,0122
5	0,0004	0,0004	0,0016	0,0008	0,0008
$\sum(a_i * d_i)^2$	0,1290	0,4202	0,3093	0,1354	0,3497

a_i (n=10)	d_i				
	NPS	MAP	DAP	ASP	NPK
0,5739	0,33	0,61	0,62	0,52	0,71
0,3291	0,30	0,56	0,39	0,13	0,35
0,2141	0,25	0,41	0,22	0,11	0,26
0,1224	0,14	0,21	0,19	0,02	0,10
0,0399	0,01	0,01	0,04	0,02	0,02

b-Prise de décision :



▼ **Tableau 29** : Test de normalité

	NPS	MAP	DAP	ASP	NPK
$\sum(a_i \cdot d_i)^2$	0,129	0,420	0,309	0,135	0,350
SCE	0,142	0,475	0,343	0,154	0,382
W_{obs}	0,907	0,884	0,901	0,880	0,916
W_{cri}(1%,n=10)	0.781				

Par comparaison de W_{obs} avec W_{cri} on constate que la normalité est vérifiée pour chaque type d'engrais ($W_{obs}(NPS)=0.907 > W_{cri}=0.781$). Puisque $W_{obs(i)} > W_{cri}$, on dit que la normalité est vérifiée.

III-4-Les points aberrants :

a- Application

▼ **Tableau 30** : Test de Grubbs

N° d'essais	G ₁	G ₂	G ₃	G ₄	G ₅	G ₆	G ₇	G ₈	G ₉	G ₁₀	G _{obs1}	G _{obs10}	G _{cri} (1%)
NPS	44,80	44,80	44,81	44,86	44,93	44,94	45,00	45,06	45,10	45,13	1,138	1,488	2,482
MAP	50,61	50,65	50,74	50,76	50,80	50,81	50,97	51,15	51,21	51,22	1,227	1,427	
DAP	45,66	45,86	46,00	46,00	46,11	46,15	46,19	46,22	46,25	46,28	2,109	1,065	
ASP	37,03	37,17	37,19	37,26	37,26	37,28	37,28	37,30	37,30	37,55	1,774	2,202	
NPK	16,97	17,29	17,35	17,38	17,42	17,44	17,48	17,61	17,64	17,68	2,214	1,233	

b-Prise de décision :

La comparaison de la valeur critique de Grubbs ($G_{cri}=2.482$) avec la valeur observée de chaque échantillon présentée dans le tableau ci-dessus implique que $G_{cri} > G_{obs}$ ce que signifie l'absence des points aberrants.

III-5-Homogénéité des variances :

La comparaison des moyennes est réalisée dans le cas où les variances sont homogènes et pour vérifier l'homogénéité des variances on applique le test de Fisher.



III-5-1-Test de ficher :

a- Application :

▼ **Tableau 31:** Test de ficher

	NPS		MAP		DAP		ASP		NPK	
	UV	Skalar	UV	Skalar	UV	skalar	UV	skalar	UV	Skalar
$v_i=n_i-1$	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9
S^2_i	0,165	0,373	0,346	0,401	0,195	0,322	0,131	0,305	0,206	0,273
F_{cal}	2,265		1,158		1,646		2,333		1,327	
$F_{cri}(v_1,v_2 ;1\%)$	5,351									

b-Prise de décision :

Le tableau ci-dessus montre que $F_{cal} < F_{cri}$ signifie que l'ensemble des variances sont homogènes au risque de 1%.

III-5-2-Comparaison des moyennes Test de student :

Le tableau ci-dessous représente la comparaison des moyennes de même échantillon en différents temps d'analyse.

a- Application :

▼ **Tableau 32 :** Test de student

	NPS		MAP		DAP		ASP		NPK	
	n_i									
n_i	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
\bar{X}	44,92	45,26	51,15	51,68	46,07	46,13	37,26	37,08	17,43	17,51
S^2_i	0,165	0,373	0,346	0,401	0,195	0,322	0,131	0,305	0,206	0,273
S^2	0,269		0,373		0,258		0,218		0,240	
T_{cal}	2,839		2,719		0,465		1,599		0,671	
T_{cri}	2,878									

b-Prise de décision :



Puisque les variances sont homogènes et la valeur observée de l'échantillon est inférieure à la valeur tabulée de student indique que les moyennes sont égales au risque de 1%.

Pour justifier que le temps minimal d'analyse s'arrête à 30 minutes, on a effectué 10 essais avec un temps de 20 minutes dans laquelle les résultats de comparaison deux moyennes sont différentes.

Cette comparaison est représentée sur le tableau suivant :

▼ **Tableau 33** : Résultats de 20 min de la solubilisation

	NPS		MAP		DAP		ASP		NPK	
	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2
ni	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
moy	44,54	45,26	50,37	51,68	45,99	46,13	37,14	37,08	17,50	17,51
S²_i	0,258	0,373	0,25	0,401	0,097	0,322	0,086	0,305	0,146	0,273
S²	0,258		0,270		0,188		0,176		0,177	
F_{cal}	1,442		1,599		3,309		3,562		1,873	
F_{cri}	6,057									
les variances sont homogènes										
T_{cal}	6,226		9,397		1,485		0,655		0,153	
T_{cri}	2,977									
les moyennes ne sont pas égales										

➤ **Discussion :**

Par conséquent, la variation du temps de solubilisation entre 1 h et 20 minutes montre clairement qu'au bout d'une demi-heure la teneur de l'anhydride phosphorique contenant dans l'engrais devient invariable, c'est-à dire que le temps suffisant pour une solubilisation complète d'un échantillon d'engrais est 30 minutes.



Conclusion

Le stage constitue une préparation effective pour l'étudiant dans le sens de lui permettre de s'intégrer dans le domaine de travail.

L'objectif de mon stage au sein du laboratoire central est de comparer deux méthodes de détermination de l'anhydride phosphorique :

Une méthode de référence (spectrophotométrie manuelle) par rapport à une méthode alternative (spectrophotométrie automatique à flux continue) ainsi que l'optimisation du temps d'analyse.

En effet l'automatisation des appareils de production ou d'analyse a été une des réponses à l'évolution du contexte industriel et à la compétitivité. Alors l'automatisation ou l'optimisation du temps d'analyse visait un double objectif :

- Augmentation de la productivité du système technique (réduction des coûts, fiabilité, disponibilité, gain du temps, qualité,...)
- Amélioration de la sécurité directe des opérateurs, dans la mesure où la majorité d'entre eux est éloignée (et protégée) du lieu de transformation du produit.

Enfin, il me reste à conclure que mon stage dans le Pôle Chimie Maroc Phosphore de Jorf Lasfaret notamment dans le laboratoire central était très bénéfique sur tous les niveaux et cette expérience était un grand enrichissement en matière de savoir-faire et bénéfique pour moi étant au début de mon chemin.



Liste des abréviations

OCP	: Office Chérifien Des Phosphates	CV	: Coefficient de variance
MP	: Maroc Phosphore	MR	: Méthode alternative
LC	: Laboratoire central	MA	: Méthode de référence
SMI	: Système Management Intègre	TED	: Traitement d'eau douce
QSE	: Qualité, Sécurité Et Environnement	SCE	: Somme des carrés des écarts

Liste des figures

Figure	1:	Principaux sites d'implantation d'OCP au Maroc
Figure	2:	Pourcentages de satisfaction des besoins en phosphate sous toutes formes par OCP
Figure	3:	L'organigramme d'OCP
Figure	4:	Position géographique du site
Figure	5 :	Photo d'un spectrophotomètre UV-visible simple
Figure	6:	Analyseur en flux continu (Analyseur San ⁺⁺ de Skalar)
Figure	7:	Rôles des éléments fertilisants majeurs
Figure	8:	diagramme de la cause-effet
Figure	9:	filtration et analyse la solution par méthode automatique
Figure	10:	Photos de Solubilisation de l'échantillon
Figure	11:	Photos de la complexation et l'analyse par la méthode manuelle
Figure	12 :	diagramme d'Ichikawa



Liste des tableaux

- Tableau 1:* Evénements clés dans l’histoire de l’OCP
- Tableau 2:* Outils statistique
- Tableau 3:* Symboles & Equations
- Tableau 4:* Les cinq types d’échantillons
- Tableau 5:* Prises d’essais & résultats des mesures par la méthode alternative
- Tableau 6:* La moyenne, l’écart type et le coefficient de variance
- Tableau 7,8,9,10:* Test de Chapiro et wilk
- Tableau 11:* Test de grubbs
- Tableau 12:* Données expérimentales pour la méthode de référence
- Tableau 13:* La moyenne, l’écart type et le coefficient de variance
- Tableau 14:* Test de Shapiro-Wilk
- Tableau 15,16 :* Test de Grubbs
- Tableau 17,18 :* Données expérimentales pour la méthode alternative et de référence
- Tableau 19:* La répétabilité des méthodes selon cochran
- Tableau 20:* Outils de Comparaison des variances de répétabilité
- Tableau 21:* La somme des carrées des écarts au moyennes
- Tableau 22:* Le rapport q et les valeurs critiques de Fischer
- Tableau 23:* Test de justesse
- Tableau 24:* Conclusion
- Tableau 25,26,27,28:* Données expérimentales pour un temps de solubilisation de 30 min
- Tableau 29:* Test de normalité
- Tableau 30:* Test de Grubbs
- Tableau 31:* Test de ficher
- Tableau 32:* Test de student
- Tableau 33:* Résultats de 20 min de la solubilisation



Tables statistique

Fisher

La loi de Fisher est présentée sur le Tableau dans un test unilatéral pour le niveau de risque $\alpha = 0,01$ et correspond à la notation $F(v_1, v_2, 1 - \alpha)$ où v_1 et v_2 sont les deux degrés de liberté.

Tableau

$v_2 \backslash v_1$	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	22	24	26	28	30	40	60
6	13,7	10,9	9,8	9,1	8,7	8,5	8,3	8,1	8,0	7,9	7,8	7,7	7,7	7,6	7,6	7,5	7,5	7,5	7,4	7,4	7,4	7,3	7,3	7,3	7,2	7,1	7,1
7	12,25	9,55	8,45	7,85	7,46	7,19	6,99	6,84	6,72	6,62	6,54	6,47	6,41	6,36	6,31	6,28	6,24	6,21	6,18	6,16	6,11	6,07	6,04	6,02	5,99	5,91	5,82
8	11,26	8,65	7,59	7,01	6,63	6,37	6,18	6,03	5,91	5,81	5,73	5,67	5,61	5,56	5,52	5,48	5,44	5,41	5,38	5,36	5,32	5,28	5,25	5,22	5,20	5,12	5,03
9	10,56	8,02	6,99	6,42	6,06	5,80	5,61	5,47	5,35	5,26	5,18	5,11	5,05	5,01	4,96	4,92	4,89	4,86	4,83	4,81	4,77	4,73	4,70	4,67	4,65	4,57	4,48
10	10,04	7,56	6,55	5,99	5,64	5,39	5,20	5,06	4,94	4,85	4,77	4,71	4,65	4,60	4,56	4,52	4,49	4,46	4,43	4,41	4,36	4,33	4,30	4,27	4,25	4,17	4,08
11	9,65	7,21	6,22	5,67	5,32	5,07	4,89	4,74	4,63	4,54	4,46	4,40	4,34	4,29	4,25	4,21	4,18	4,15	4,12	4,10	4,06	4,02	3,99	3,96	3,94	3,86	3,78
12	9,33	6,93	5,95	5,41	5,06	4,82	4,64	4,50	4,39	4,30	4,22	4,16	4,10	4,05	4,01	3,97	3,94	3,91	3,88	3,86	3,82	3,78	3,75	3,72	3,70	3,62	3,54
13	9,07	6,70	5,74	5,21	4,86	4,62	4,44	4,30	4,19	4,10	4,02	3,96	3,91	3,86	3,82	3,78	3,75	3,72	3,69	3,66	3,62	3,59	3,56	3,53	3,51	3,43	3,34
14	8,86	6,51	5,56	5,04	4,69	4,46	4,28	4,14	4,03	3,94	3,86	3,80	3,75	3,70	3,66	3,62	3,59	3,56	3,53	3,51	3,46	3,43	3,40	3,37	3,35	3,27	3,18
15	8,68	6,36	5,42	4,89	4,56	4,32	4,14	4,00	3,89	3,80	3,73	3,67	3,61	3,56	3,52	3,49	3,45	3,42	3,40	3,37	3,33	3,29	3,26	3,24	3,21	3,13	3,05
16	8,53	6,23	5,29	4,77	4,44	4,20	4,03	3,89	3,78	3,69	3,62	3,55	3,50	3,45	3,41	3,37	3,34	3,31	3,28	3,26	3,22	3,18	3,15	3,12	3,10	3,02	2,93
17	8,40	6,11	5,19	4,67	4,34	4,10	3,93	3,79	3,68	3,59	3,52	3,46	3,40	3,35	3,31	3,27	3,24	3,21	3,19	3,16	3,12	3,08	3,05	3,03	3,00	2,92	2,83
18	8,29	6,01	5,09	4,58	4,25	4,01	3,84	3,71	3,60	3,51	3,43	3,37	3,32	3,27	3,23	3,19	3,16	3,13	3,10	3,08	3,03	3,00	2,97	2,94	2,92	2,84	2,75
19	8,18	5,93	5,01	4,50	4,17	3,94	3,77	3,63	3,52	3,43	3,36	3,30	3,24	3,19	3,15	3,12	3,08	3,05	3,03	3,00	2,96	2,92	2,89	2,87	2,84	2,76	2,67
20	8,10	5,85	4,94	4,43	4,10	3,87	3,70	3,56	3,46	3,37	3,29	3,23	3,18	3,13	3,09	3,05	3,02	2,99	2,96	2,94	2,90	2,86	2,83	2,80	2,78	2,69	2,61
21	8,02	5,78	4,87	4,37	4,04	3,81	3,64	3,51	3,40	3,31	3,24	3,17	3,12	3,07	3,03	2,99	2,96	2,93	2,90	2,88	2,84	2,80	2,77	2,74	2,72	2,64	2,55
22	7,95	5,72	4,82	4,31	3,99	3,76	3,59	3,45	3,35	3,26	3,18	3,12	3,07	3,02	2,98	2,94	2,91	2,88	2,85	2,83	2,78	2,75	2,72	2,69	2,67	2,58	2,50
23	7,88	5,66	4,76	4,26	3,94	3,71	3,54	3,41	3,30	3,21	3,14	3,07	3,02	2,97	2,93	2,89	2,86	2,83	2,80	2,78	2,74	2,70	2,67	2,64	2,62	2,54	2,45
24	7,82	5,61	4,72	4,22	3,90	3,67	3,50	3,36	3,26	3,17	3,09	3,03	2,98	2,93	2,89	2,85	2,82	2,79	2,76	2,74	2,70	2,66	2,63	2,60	2,58	2,49	2,40
25	7,77	5,57	4,68	4,18	3,85	3,63	3,46	3,32	3,22	3,13	3,06	2,99	2,94	2,89	2,85	2,81	2,78	2,75	2,72	2,70	2,66	2,62	2,59	2,56	2,54	2,45	2,36
26	7,72	5,53	4,64	4,14	3,82	3,59	3,42	3,29	3,18	3,09	3,02	2,96	2,90	2,86	2,81	2,78	2,75	2,72	2,69	2,66	2,62	2,58	2,55	2,53	2,50	2,42	2,33
27	7,68	5,49	4,60	4,11	3,78	3,56	3,39	3,26	3,15	3,06	2,99	2,93	2,87	2,82	2,78	2,75	2,71	2,68	2,66	2,63	2,59	2,55	2,52	2,49	2,47	2,38	2,29
28	7,64	5,45	4,57	4,07	3,75	3,53	3,36	3,23	3,12	3,03	2,96	2,90	2,84	2,79	2,75	2,72	2,68	2,65	2,63	2,60	2,56	2,52	2,49	2,46	2,44	2,35	2,26
29	7,60	5,42	4,54	4,04	3,73	3,50	3,33	3,20	3,09	3,00	2,93	2,87	2,81	2,77	2,73	2,69	2,66	2,63	2,60	2,57	2,53	2,49	2,46	2,44	2,41	2,33	2,23
30	7,56	5,39	4,51	4,02	3,70	3,47	3,30	3,17	3,07	2,98	2,91	2,84	2,79	2,74	2,70	2,66	2,63	2,60	2,57	2,55	2,51	2,47	2,44	2,41	2,39	2,30	2,21
40	7,31	5,18	4,31	3,83	3,51	3,29	3,12	2,99	2,89	2,80	2,73	2,66	2,61	2,56	2,52	2,48	2,45	2,42	2,39	2,37	2,33	2,29	2,26	2,23	2,20	2,11	2,02
60	7,08	4,98	4,13	3,65	3,34	3,12	2,95	2,82	2,72	2,63	2,56	2,50	2,44	2,39	2,35	2,31	2,28	2,25	2,22	2,20	2,15	2,12	2,08	2,05	2,03	1,94	1,84

Cochran

n	2		3		4		5		6		7		8		9		10	
	1%	5%	1%	5%	1%	5%	1%	5%	1%	5%	1%	5%	1%	5%	1%	5%	1%	5%
2			0,995	0,975	0,979	0,939	0,959	0,906	0,937	0,877	0,917	0,853	0,899	0,833	0,882	0,816	0,867	0,801
3	0,993	0,967	0,942	0,871	0,883	0,798	0,834	0,746	0,793	0,707	0,761	0,677	0,734	0,653	0,711	0,633	0,691	0,617
4	0,968	0,906	0,864	0,768	0,781	0,684	0,721	0,629	0,676	0,590	0,641	0,560	0,613	0,537	0,590	0,518	0,570	0,502
5	0,928	0,841	0,788	0,684	0,696	0,598	0,633	0,544	0,588	0,506	0,553	0,478	0,526	0,456	0,504	0,439	0,485	0,424
6	0,883	0,781	0,722	0,616	0,626	0,532	0,564	0,480	0,520	0,445	0,487	0,418	0,461	0,398	0,440	0,382	0,423	0,368
7	0,838	0,727	0,664	0,561	0,568	0,480	0,508	0,431	0,466	0,397	0,435	0,373	0,411	0,354	0,391	0,338	0,375	0,326
8	0,794	0,680	0,615	0,516	0,521	0,438	0,463	0,391	0,423	0,360	0,393	0,336	0,370	0,319	0,352	0,304	0,337	0,293
9	0,754	0,638	0,573	0,478	0,481	0,403	0,425	0,358	0,387	0,329	0,359	0,307	0,338	0,290	0,321	0,277	0,307	0,266
10	0,718	0,602	0,536	0,445	0,447	0,373	0,393	0,331	0,357	0,303	0,331	0,282	0,311	0,267	0,295	0,254	0,281	0,244
12	0,653	0,541	0,475	0,392	0,392	0,326	0,343	0,288	0,310	0,262	0,286	0,244	0,268	0,230	0,254	0,219	0,242	0,210
15	0,575	0,471	0,407	0,335	0,332	0,276	0,288	0,242	0,259	0,220	0,239	0,203	0,223	0,191	0,210	0,182	0,200	0,174
20	0,480	0,389	0,330	0,270	0,265	0,220	0,229	0,192	0,205	0,174	0,188	0,160	0,175	0,150	0,165	0,142	0,157	0,136
30	0,363	0,293	0,241	0,198	0,191	0,159	0,164	0,138	0,145	0,124	0,133	0,114	0,123	0,106	0,116	0,100	0,110	0,096
60	0,215	0,174	0,137	0,113	0,107	0,089	0,090	0,076	0,079	0,068	0,072	0,062	0,067	0,058	0,062	0,055	0,059	0,052
120	0,122	0,099	0,076	0,063	0,058	0,049	0,049	0,042	0,043	0,037	0,041	0,033	0,036	0,031	0,033	0,029	0,032	0,028



Coefficients du tests de Shapiro et Wilk(a_i)

n	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
J										
1	0.7071	0.7071	0.6872	0.6646	0.6431	0.6233	0.6052	0.5888	0.5739	
2		0.0000	0.1677	0.2413	0.2806	0.3031	0.3164	0.3244	0.3291	
3				0.0000	0.0875	0.1401	0.1743	0.1976	0.2141	
4						0.0000	0.0561	0.0947	0.1224	
5								0.0000	0.0399	
n	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
J										
1	0.5601	0.5475	0.5359	0.5251	0.5150	0.5056	0.4963	0.4886	0.4808	0.4734
2	0.3315	0.3325	0.3325	0.3318	0.3306	0.3290	0.3273	0.3253	0.3232	0.3211
3	0.2260	0.2347	0.2412	0.2460	0.2495	0.2521	0.2540	0.2553	0.2561	0.2565
4	0.1429	0.1586	0.1707	0.1802	0.1878	0.1939	0.1988	0.2027	0.2059	0.2085
5	0.0695	0.0922	0.1099	0.1240	0.1353	0.1447	0.1524	0.1587	0.1641	0.1686
6	0.0000	0.0303	0.0539	0.0727	0.0880	0.1005	0.1109	0.1197	0.1271	0.1334
7			0.0000	0.0240	0.0433	0.0593	0.0725	0.0837	0.0932	0.1013



8					0.0000	0.0196	0.0359	0.0496	0.0612	0.0711
9							0.0000	0.0163	0.0303	0.0422
10									0.0000	0.0140

n	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
J										
1	0.4643	0.4590	0.4542	0.4493	0.4450	0.4407	0.4366	0.4328	0.4291	0.4254
2	0.3185	0.3156	0.3126	0.3098	0.3069	0.3043	0.3018	0.2992	0.2968	0.2944
3	0.2578	0.2571	0.2563	0.2554	0.2543	0.2533	0.2522	0.2510	0.2499	0.2487
4	0.2119	0.2131	0.2139	0.2145	0.2148	0.2151	0.2152	0.2151	0.2150	0.2148
5	0.1736	0.1764	0.1787	0.1807	0.1822	0.1836	0.1848	0.1857	0.1064	0.1870
6	0.1399	0.1443	0.1480	0.1512	0.1539	0.1563	0.1584	0.1601	0.1616	0.1630
7	0.1092	0.1150	0.1201	0.1245	0.1283	0.1316	0.1346	0.1372	0.1395	0.1415
8	0.0804	0.0878	0.0941	0.0997	0.1046	0.1089	0.1128	0.1162	0.1192	0.1219
9	0.0530	0.0618	0.0696	0.0764	0.0823	0.0876	0.0923	0.0965	0.1002	0.1036
10	0.0263	0.0368	0.0459	0.0539	0.0610	0.0672	0.0728	0.0778	0.0822	0.0862
11	0.0000	0.0122	0.0228	0.0321	0.0403	0.0476	0.0540	0.0598	0.0650	0.0697
12			0.0000	0.0107	0.0200	0.0284	0.0358	0.0424	0.0483	0.0537
13					0.0000	0.0094	0.0178	0.0253	0.0320	0.0381
14							0.0000	0.0084	0.0159	0.0227
15									0.0000	0.0076

Shapiro et Wilk



N	W '95%'	W '99%'	N	W '95%'	W '99%'
5	0.762	0.686	28	0.924	0.896
6	0.788	0.713	29	0.926	0.898
7	0.803	0.730	30	0.927	0.900
8	0.818	0.749	31	0.929	0.902
9	0.829	0.764	32	0.930	0.904
10	0.842	0.781	33	0.931	0.906
11	0.850	0.792	34	0.933	0.908
12	0.859	0.805	35	0.934	0.910
13	0.856	0.814	36	0.935	0.912
14	0.874	0.825	37	0.936	0.914
15	0.881	0.835	38	0.938	0.916
16	0.837	0.844	39	0.939	0.917
17	0.892	0.851	40	0.940	0.919
18	0.897	0.858	41	0.941	0.920
19	0.901	0.863	42	0.942	0.922
20	0.905	0.868	43	0.943	0.923
21	0.908	0.873	44	0.944	0.924
22	0.911	0.878	45	0.945	0.926



23	0.914	0.881	46	0.945	0.927
24	0.916	0.884	47	0.946	0.928
25	0.918	0.888	48	0.947	0.929
26	0.920	0.891	49	0.947	0.929
27	0.923	0.894	50	0.947	0.930

GRUBBS



P	Grubbs simple		Grubbs double	
	1%	5%	1%	5%
~	1,155	1,155	—	—
4	1,496	1,481	0,000 0	0,000 2
5	1,764	1,715	0,001 8	0,009 0
6	1,973	1,887	0,011 6	0,034 9
7	2,139	2,020	0,030 8	0,070 8
8	2,274	2,126	0,056 3	0,110 1
9	2,387	2,215	0,085 1	0,149 2
10	2,482	2,290	0,115 0	0,186 4
11	2,564	2,355	0,144 8	0,221 3
12	2,636	2,412	0,173 8	0,253 7
13	2,699	2,462	0,201 6	0,283 6
14	2,755	2,507	0,228 0	0,311 2
15	2,806	2,549	0,253 0	0,336 7
16	2,852	2,585	0,276 7	0,360 3
17	2,894	2,620	0,299 0	0,382 2
18	2,932	2,651	0,320 0	0,402 5
19	2,968	2,681	0,339 8	0,421 4
20	3,001	2,709	0,358 5	0,439 1
21	3,031	2,733	0,376 1	0,455 6
22	3,060	2,758	0,392 7	0,471 1
23	3,087	2,781	0,408 5	0,485 7
24	3,112	2,802	0,423 4	0,499 4
25	3,135	2,822	0,437 6	0,512 3
26	3,157	2,841	0,451 0	0,524 5
27	3,178	2,859	0,463 8	0,536 0
28	3,199	2,876	0,475 9	0,547 0
29	3,218	2,893	0,487 5	0,557 4
30	3,236	2,908	0,498 5	0,567 2
31	3,253	2,924	0,509 1	0,576 6
32	3,270	2,938	0,519 2	0,585 6
33	3,286	2,952	0,528 8	0,594 1
34	3,301	2,965	0,538 1	0,602 3
35	3,316	2,979	0,546 9	0,610 1
36	3,330	2,991	0,555 4	0,617 5
37	3,343	3,003	0,563 6	0,624 7
38	3,356	3,014	0,571 4	0,631 6
39	3,369	3,025	0,578 9	0,638 2
40	3,381	3,036	0,586 2	0,644 5

Références Bibliographiques

www.ocpgroupe.ma

Documentation ocp (Processus/Procédures).

Système de management intégré QSE

Cours de 1^{er} année master

Annexe

Schéma représentatif des trois étapes de production (préneutralisation - granulation - séchage)

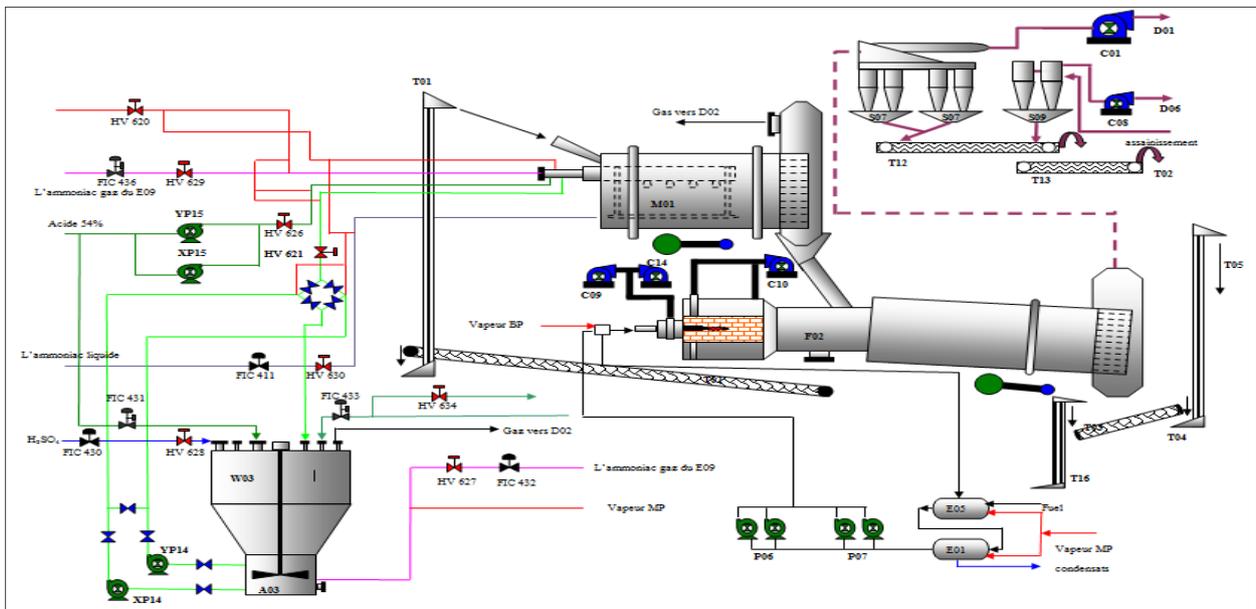
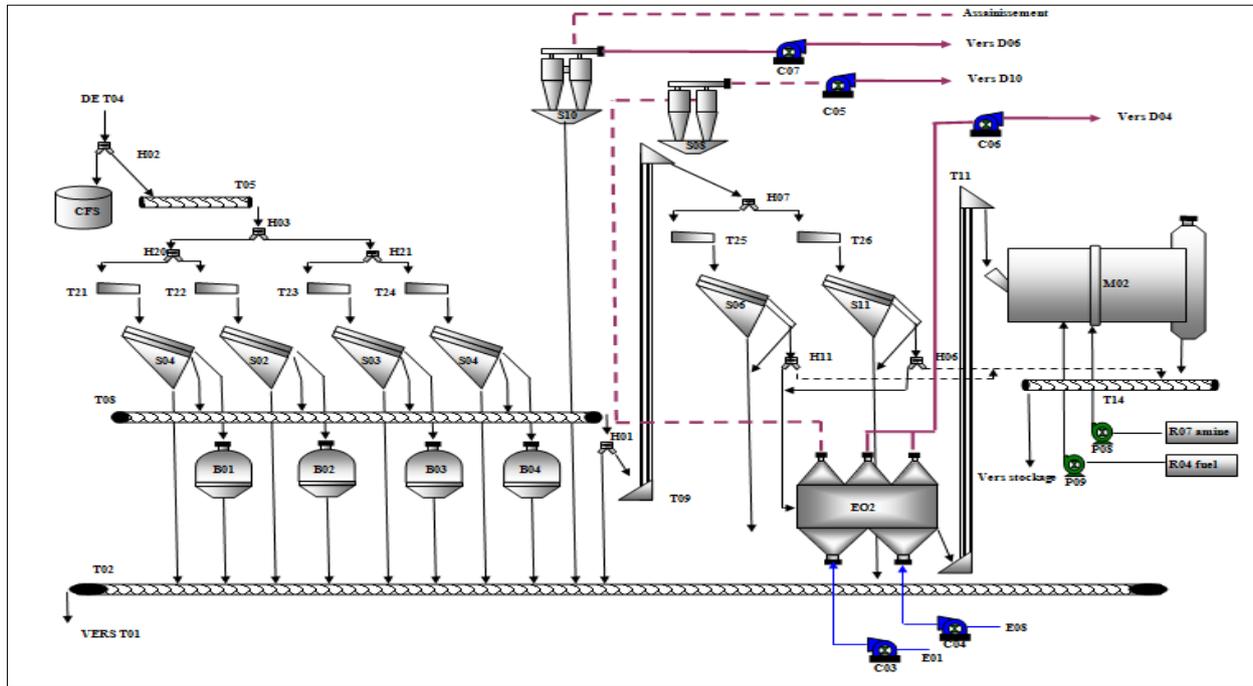
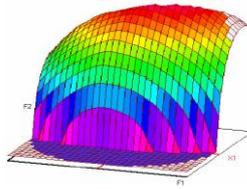


Schéma représentatif des trois étapes de production (Criblage – refroidissement – enrobage)





Master ST CAC Agiq

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

Présentée par :
ZNID Mostafa
Titre

Etude comparative des deux méthodes d'analyse de l'anhydride phosphorique par spectrophotométrie à flux continu et spectrophotométrie manuelle et optimisation du temps d'analyse

Résumé

L'analyse de l'anhydride phosphorique au sein du laboratoire central de jorf lasfar (OCP) est effectué quotidiennement sur les différents types d'engrais afin d'assurer des produits de qualité. Dans cette étude on se proposait d'étudier une méthode d'analyse alternative et de la comparer à la méthode de référence utilisé à l'OCP.

Après description des différents critères de validation et de comparaison. Les résultats d'analyse et les tests statistiques permettent de dire que les deux méthodes sont justifiées acceptables par les critères de la validation (justesse répétabilité). L'étude du temps de minéralisation a permis de diminuer le temps à la moitié à partir d'une heure. Ainsi que la méthode alternative (précis, juste, répétable, ...) peut être utilisée (valide) grâce à leur valeur ajoutée qui permet de gagner le temps d'analyse, analyser un grand nombre d'échantillons et réduire la participation humaine pour éviter les erreurs et réduire les coûts.

Mots clés

MR : Méthode alternative

MA : Méthode de référence

SMI : Système Management Intègre

QSE : Qualité, Sécurité et Environnement

Année Universitaire : 2014-2015