



UNIVERSITE SIDI MOHAMED BEN ABDELLAH

FACULTE DES SCIENCES ET TECHNIQUES

Département de chimie



Licence Es-Sciences et Techniques (LST)

**TECHNIQUES D'ANALYSE ET CONTROLE DE QUALITE
(TACQ)**

PROJET DE FIN D'ETUDES

*Validation de la méthode d'analyse
du phosphate tricalcique par l'auto-analyseur*

Présenté par :

➤ **Hadi Fimare**

Encadré par :

➤ **Mr. Hassan Assi** (OCP)

➤ **Pr. Taoufiq Saffaj** (FST - Fès)

Soutenu Le 09 Juin 2016 devant le jury composé de:

➤ - **Pr. Taoufiq Saffaj**

➤ - **Pr. El hadi Lamcharfi**

➤ - **Pr. Bouchaib Ihssane**

Stage effectué à groupe Office Chérifien de Phosphate (OCP)

Année Universitaire 2015 / 2016

FACULTE DES SCIENCES ET TECHNIQUES FES

☒ B.P. 2202 – Route d'Imouzzer – FES

☒ Ligne Directe : 212 (0)5 35 61 16 86 – Standard : 212 (0)5 35 60 82 14

Site web : <http://www.fst-usmba.ac.ma>

Remerciement

Je tiens à exprimer mes vifs remerciements et ma profonde gratitude à Mr Taoufiq Saffaj de m'avoir encadré dans mon projet de fin d'études, de son pédagogie et de son aide précieuse tout au long de ce projet, aussi je remercie Mr El hadi Lamcharfi et Mr Bouchaib Ihssane d'avoir accepté juger ce travail.

Ainsi que pour Mr Hassan Assi, Chef de labo (OIK/MP/L -437), pour m'accueillir au sein de labo d'analyse et contrôle de qualité L-437,

Ainsi que pour Mme Hanaa et Mr Bakkal pour m'avoir encadrée durant la période de mon stage et pour leurs explications, leurs conseils et leur aide.

Ainsi que pour tous tous les membres du laboratoire d'analyses chimiques de khouribga (OIK/MP/L 437).

Je tiens à remercier ma famille de m'avoir soutenu aussi morale que financier et pour tout sacrifice.

Je ne manquerais pas l'occasion de remercier chaleureusement Mr Youssef Kandri Rodi responsable de filière TACQ pour son soutien et ses orientations.

SOMMAIRE

Introduction	5
Partie I. Bibliographie	6
I.1. Les paramètres de validation	7
I.2. Phosphate	9
I-3-Méthodes d'analyses pour la détermination du BPL.....	11
Partie II : Présentation de l'établissement d'accueil (OCP)	12
I-1-Historique :.....	13
I-2-Rôle et activités :.....	14
II-Présentation du Laboratoire (OIK/MP/L-437).....	14
II.1.Activité du laboratoire :(Préparation des échantillons).....	16
II.2. Démarche ISO 17025 :.....	18
II.3.Accréditation, Validation :	20
II.3.1.Accréditation:	20
A. Comment obtenir l'accréditation?.....	20
B. Pourquoi être accrédité ?	20
C-Processus d'Accréditation :	20
II.3.2.Validation :	21
Partie III : Matériels et méthodes :.....	22
III.1. L'Auto-analyseur (Technicon).....	23
III.2.Dosage du BPL par auto-analyseur	23
III.2.1.Principe :.....	23
III.2.2.Appareillage :.....	23
III.2.3.Réactifs :	24
III.2.4.Mode opératoire :.....	24
III.2.5. Mesure par "TECHNICON"	25
III.2.6. Résultats.....	25
Partie V : La procédure de la validation selon la norme NF T 90-210.....	26
1-Définition :	27
2-Validation de la méthode d'analyse.....	27
IV.1. Plan A :.....	28
IV.1.1. Organisation des essais et linéarité :.....	28
IV.1.2. Etude de l'étalonnage :	28
IV.2. Plan B :.....	29
IV.2.1. Organisation des essais et fidélité intermédiaire.....	29
IV.2.2. Interprétation des paramètres d'exactitude pour la LQ :.....	29
IV.3. Plan C :	30
IV.3.1. Organisation des essais et fidélité :.....	30
IV.3.2. Interprétation des paramètres d'exactitude pour un niveau d'ajout :.....	31
IV.4. Plan D :.....	31
IV.4.1. Organisation des essais et justesse :	31
V. Exploitation des résultats :.....	33
Plan A	34
Plan B.....	35
Plan C.....	35
I. Résultats d'analyse :.....	35
II. Exploitation des résultats :	36
III. Conclusion.....	36
Plan D.....	37
Discussion.....	38
Conclusion.....	39
Bilan personnel.....	40
Glossaire.....	40

Dédicace :

A cœur vaillant rien d'impossible
A conscience tranquille tout est accessible

Quand il y a la soif d'apprendre
Tout vient à point à qui sait attendre

Quand il y a le souci de réaliser un dessein
Tout devient facile pour arriver à nos fins

Malgré les obstacles qui s'opposent
En dépit des difficultés qui s'interposent

Les études sont avant tout
Notre unique et seul atout

Ils représentent la lumière de notre existence
L'étoile brillante de notre réjouissance

Comme un vol de gerfauts hors du charnier natal
Nous partons ivres d'un rêve héroïque et brutal

Espérant des lendemains épiques
Un avenir glorieux et magique

Souhaitant que le fruit de nos efforts fournis
Jour et nuit, nous mènera vers le bonheur fleuri

Aujourd'hui, ici rassemblés auprès des jurys,
Je prie dieu que cette soutenance
Fera signe de persévérance
Et que je serais enchanté
Par mon travail honoré

Je dédie ce mémoire de fin d'études

A

Mon très cher père et à ma très chère mère
Pour leur soutien, les sacrifices
Et tous les efforts consentis
Pour mon éducation et
Ma formation

Je tiens à vous témoigner ma reconnaissance,
Mon amour et mon affection

Que dieu vous protège et vous bénisse

Avant propos

La période de stage revêt une importance capitale pour la formation dans le sens qui constitue une passerelle vers la vie professionnelle, cette affirmation est invariablement applicable à la Faculté des Sciences et Techniques de Fès.

Il constitue un moyen efficace pour le renforcement et la mise en application des connaissances théoriques que j'ai acquies tout au long de ma formation, c'est une expérience indispensable qui représente une première penchée dans le domaine de la pratique et dans l'environnement du travail.

Enfin, le stage est un repère à partir duquel il est possible d'apprécier la valeur de l'enseignement dispensé à la FST de Fès, et de suggérer éventuellement des aménagements qui tiennent compte des besoins exprimés réellement au sein de la société.

Introduction

Dans le cadre de ma troisième année de licence de chimie en TACQ à la FST-Fès de l'Université Sidi Mohammed ben Abdellah, un stage conventionné d'un mois a été effectué. Mon intérêt pour la chimie, développé au cours de cette année, a orienté mon choix de stage vers le Laboratoire d'Analyse et contrôle de qualité d'OCP à Khouribga.

D'abord de nombreuses décisions importantes sont fondées sur les résultats d'analyses chimiques quantitatives, pour cette raison, il est important d'évaluer la qualité et le niveau de fiabilité de ces résultats.

La confiance dans les données obtenus est un préalable pour parvenir à cet objectif, il est maintenant formellement requis (suivant les normes) que les laboratoires utilisent des mesures d'assurance qualité pour démontrer qu'ils sont capables de fournir les données avec la qualité requise. De telles mesures incluent l'utilisation de :

- méthodes d'analyse validées.
- procédures définies de contrôle de qualité interne.

C'est dans ce cadre que s'inscrit l'objectif de mon travail qui concerne la validation de méthode d'analyse de minerai de phosphate et principalement le BPL (Bon Phosphate of Lime : phosphate tricalcique). Cette méthode utilise comme instrument de mesure le spectrophotomètre UV-visible automatique (Technicon).

En effet, ce laboratoire réalise les analyses physico-chimiques du BPL (phosphate), SiO_2 , SiO_2 réactif, MgO , CO_2 , CaO , SO_3 , Cd, Fe et d'autres éléments selon les besoins des clients.

Dans le but de fournir les résultats de leurs analyses avec un gage de confiance reconnu, le laboratoire d'Analyse et contrôle de qualité d'OCP prévoit d'être agréé par le Ministère de l'Industrie, du Commerce et des Nouvelles technologies. De ce fait, le dit laboratoire instaure un système de management qualité afin d'être accrédité selon la norme ISO 17025.

Les paramètres de ces différentes méthodes utilisées devront être évalués afin de maintenir l'accréditation obtenue pour l'analyse de BPL (le phosphate), Le laboratoire valide ces méthodes en se référant à la norme « NF T 90-210 ».

Je vais détailler les procédures de la norme « NF T 90-210 », ainsi le traitement des résultats par une étude statistique, qu'on va utiliser dans cette démarche.

Dans ce cadre, mon travail consiste à valider la méthode d'analyse du BPL par l'auto-analyseur, en respectant les exigences de la norme NF T 90-210.

Partie I :
Bibliographie

I.1. Les paramètres de validation

La validation analytique d'une méthode entraîne celle de toutes les procédures qui s'y rapportent et de certains critères imposés par les normes en vigueur, définis au moyen de méthodes et de tests statistiques.

La validation d'une méthode analytique consiste à vérifier certains critères :

- Linéarité
- Exactitude
- Fidélité :
 - Répétabilité (intra-laboratoire)
 - Fidélité intermédiaire
 - Reproductibilité (inter-laboratoires)
- Spécificité
- Limite de détection
- Limite de quantification
- Robustesse

A-Linéarité

C'est la capacité d'une méthode d'analyse, à l'intérieur d'un certain intervalle (domaine d'utilisation), d'obtenir des résultats directement proportionnels à la quantité ou à la concentration de substance à doser.

Le domaine d'utilisation est l'intervalle entre la concentration la plus faible et la concentration la plus élevée dont on a démontré qu'elles pouvaient être déterminées avec une précision, une exactitude et une linéarité acceptables. Ces caractéristiques sont déterminées en appliquant la méthode à une série d'échantillons dont les concentrations en analyte couvrent tout le domaine d'utilisation proposé.

B-Exactitude / justesse

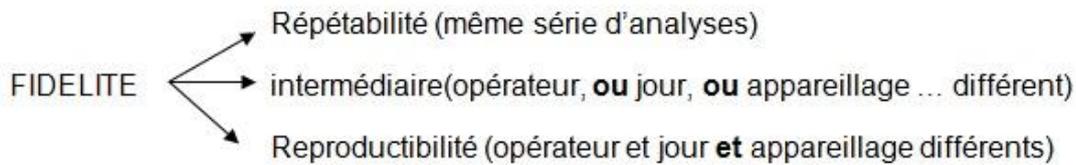
Elle correspond à l'étroitesse de l'accord entre la valeur moyenne trouvée en faisant un certain nombre de mesure et une valeur acceptée comme étant conventionnellement vraie ou une valeur de référence.

Elle est déterminée par :

- le calcul des recouvrements individuels par comparaison entre la quantité de principe actif retrouvée et celle introduite
 - Test d'homogénéité des variances (test de Cochran)
 - Test de validité des moyennes (test de Dixon)
- L'estimation du taux de recouvrement moyen et de son intervalle de confiance

C-Fidélité

La Fidélité représente l'ensemble des caractéristiques de dispersion.



Elle représente l'étroitesse de l'accord entre les résultats d'essais indépendants réalisés dans des conditions déterminées. Elle est mesurée par la dispersion des résultats individuels de part et d'autre de la moyenne et elle est généralement représentée par l'écart-type ou par le coefficient de variation (écart-type relatif) calculé après avoir appliqué la méthode complète de façon répétée à un certain nombre d'échantillons identiques prélevés sur le même lot homogène de produit à analyser.

Elle fournit une indication sur les erreurs dues au hasard : manipulateur, matériel, réactifs préparés etc....

• Répétabilité

La répétabilité à un niveau donné correspond à l'étroitesse de l'accord entre les résultats individuels successifs obtenus sur le même échantion soumis à l'essai dans le même laboratoire et dans les conditions suivantes : même analyste, même appareil, même jour.

• Reproductibilité

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

• Fidélité intermédiaire

Condition de mesurage dans un ensemble de conditions qui comprennent la même procédure de mesure, le même lieu et des mesurages répétés sur le même objet ou des objets similaires pendant une période de temps étendue, mais peuvent comprendre d'autres conditions que l'on fait varier (ISO/CEI GUIDE 99:2007) .

Spécificité /Sélectivité

Une méthode est spécifique s'il est possible d'évaluer la concentration de l'analyte sans interférence de la part des autres constituants de l'échantillon.

La spécificité peut s'exprimer par l'erreur systématique constatée dans les résultats obtenus avec l'analyte en présence des concentrations escomptées des autres constituants, par comparaison avec les

Sensibilité

Capacité d'une méthode à faire la discrimination entre 2 concentrations très voisines.

Elle est représentée par la pente de la courbe d'étalonnage.

D-Limite de détection

Elle correspond à la plus petite quantité d'une substance à analyser dans un échantillon pouvant être détectée, mais non quantifiée comme une valeur exacte.

E-Limite de quantification

Elle correspond à la limite à partir de laquelle la méthode est suffisamment précise pour donner une estimation quantitative satisfaisante d'une concentration inconnue de la substance à doser.

Pour établir cette limite, on peut, par exemple, analyser des échantillons contenant des quantités décroissantes et on détermine le niveau le plus faible pour lequel l'exactitude et la précision restent acceptables.

F-Robustesse

La robustesse est la qualité d'une méthode capable de donner des résultats d'une exactitude et d'une précision acceptables dans des conditions diverses. Elle permet d'évaluer dans quelle mesure les résultats obtenus sur des échantillons distincts, théoriquement identiques, prélevés sur le même lot homogène de produit à analyser, subissent l'influence des changements apportés aux conditions opérationnelles ou environnementales, dans la limite des spécifications établies pour la méthode.

I-2-Phosphate

L'élément phosphore participe aux substances les plus indispensables des organismes vivants. On le trouve en particulier dans les acides désoxyribonucléiques (ADN) constituant des noyaux cellulaires ; il existe en outre dans la plupart des parties constituantes du règne animal et végétal.

Les principales sources de phosphore sont :

- Les phosphates minéraux d'où est extraite la plus grande partie du phosphore et de ses dérivés,
- Les os, contenant 50 à 70 % de $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, qui sont utilisés dans l'industrie de la colle et de la gélatine.
- Les scories de déphosphoration de l'acier employées comme engrais.

Ces phosphates sont de types très divers mais les plus employés sont les phosphates d'aluminium et surtout de calcium ; ils se rencontrent un peu partout dans le monde. C'est à partir de ces phosphates minéraux que l'on fabrique le phosphore, l'acide phosphorique et la majeure partie des engrais phosphatés.

Le phosphate est le résultat de la décomposition des matières organiques, et généralement la décomposition d'ossements de poisson, qui ont été abandonnés par des océans, et des mers pendant des millions d'années et suite à des dérangements souterrains, les couches se sont trouvées à des profondeurs variables entre 5 à 49 m. il est utilisé essentiellement dans la fabrication des engrais permettant l'enrichissement des sols.

Un minerai de phosphate se compose en général de trois parties à savoir :

- Le phosphate pur.
- Le stérile.
- L'eau.

Le phosphate pur qui est sous forme de fluoroapatite est défini par la formule chimique : $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, CaF_2 . Elle est composée de deux principales familles :

- Les éléments majeurs : P_2O_5 , SiO_2 , CaO , F , SO_3 , CO_2 .
- Les éléments de traces : NaO , K_2O , Cd , Mg , Fe , Cl , Al .

Le concentré est évalué en % de P_2O_5 ou en équivalent en phosphate tricalcique $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, que l'on appelle teneur BPL (Bonne Phosphate of Lime)(phosphate des os à base de calcium). Pour passer de la teneur P_2O_5 à la teneur BPL, il faut multiplier la première par 2.185, et inversement il faut multiplier la seconde par 0.457.

Avec:

-masse moléculaire du $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 = 310.18 \text{ g/mol}$.

-masse moléculaire du $\text{P}_2\text{O}_5 = 141.94 \text{ g/mol}$.

Les qualités des phosphates extraits au niveau de l'OCP sont définies par le pourcentage en BPL.

I-1-1-Différentes types de qualité de phosphates :

En fonction de sa teneur en BPL, le phosphate est classé en six catégories :

	Qualité sources	% BPL
SHT	Super haut teneur	> 75%
THT	Très haute teneur	73-75
HTN	Haute teneur normale	71.5-73
HTM	Haute teneur moyenne	69.5-71.5
MT	Moyenne teneur	68-69.5
BTR	Basse teneur riche	65-68
BTN	Basse teneur moyen	63-65
TBT	Basse teneur	<56

Tab.1. Différentes types de qualité de phosphates

➤ Phosphate qui est riche en BPL ne subit en général aucune opération de traitement sauf le criblage pour éliminer les grosses pierres, les stériles, et le séchage pour éliminer l'humidité.

➤ Phosphate pauvre en BPL contient beaucoup d'impuretés, pour les enrichir il subit différents modes de traitements, à savoir :

- Le criblage pour éliminer les stériles.
- Le lavage à l'eau pour éliminer les argiles.
- Le séchage pour éliminer l'eau de lavage.
- Parfois mélanger avec le phosphate haut qualité pour l'enrichir et le commercialiser.

➤ Phosphate qui contient beaucoup de matières organiques et de calcaire, est traité par calcination à 950°C pour éliminer les matières organiques et le CO₂.

I-3-Méthodes d'analyses pour la détermination du BPL :

Il y a trois méthodes d'analyse du BPL au niveau du labo d'analyse à l'OCP :

La gravimétrie, la colorimétrie par auto-analyseur et la colorimétrie par spectrophotomètre, chacun de ces méthodes a des points forts et des points de faiblesses (la limite de détection –la justesse - le coût d'analyse – la vitesse d'exécution...).

La variété des appareils nous permet d'avoir une idée sur la fidélité à partir de la répétabilité ou la reproductibilité.

Dans ce rapport on ne s'intéresse que par la méthode d'analyse du BPL par l'auto analyseur.

Partie II :
Présentation de l'établissement d'accueil
OCP

I-Présentation du Groupe Office Chérifien de Phosphate :

Groupe Office Chérifien des Phosphates, un des leaders mondiaux sur le marché du phosphate et des produits dérivés, est un acteur de référence incontournable sur le marché international depuis sa création en 1920.

Présent sur toute la chaîne de valeur, OCP extrait, valorise et commercialise du phosphate et des produits dérivés, acide phosphorique, et un des plus importants producteurs d'engrais.

La variété et la qualité des sources des phosphates contenus dans le sous-sol marocain, parmi les importantes au monde, assurent la richesse de la gamme de produits offerts par OCP. Sa stratégie commerciale repose notamment sur un portefeuille de produit innovant et de qualité, adaptés à la diversité des sols et des variétés végétales. Sa capacité industrielle massive, couplée à la flexibilité de son appareil de production, lui assure une structure de coûts optimale.

Acteur engagé, OCP assume quotidiennement ses responsabilités environnementales, économiques et sociales.

I-1-Historique :

L'OCP (Office Chérifien des Phosphates) est un organisme à caractère industriel et commercial à la fois. Il a été créé par Dahir le 07 août 1920 et ce n'est qu'en 1921 qu'il s'est organisé en groupe nommée : Groupe Office Chérifien des Phosphates. Ce groupe bénéficie de l'autonomie d'une entreprise privée, l'état n'intervient en aucun cas dans la gestion financière de l'OCP, son P.D.G est nommé par dahir royal qui est contrôlé par un conseil d'administration présidé par Mr le premier ministre. Le phosphate est la première ressource minière au Maroc. L'OCP emploie plus de 28000 personnes, contribue au développement de nombreuses entreprises et développement économique et social du pays.

Date	Evènement
07/08/1920	Création OCP
01/03/1921	Début extraction phosphate
23/07/1921	Début production
1965	Début production acide phosphorique et engrais à Safi
1975	Création groupe OCP
31/01/1998	Début production acide phosphorique purifié
2008	Changement de statut et le devenir SA (société anonyme)

Tab.2. principaux événements du groupe OCP

I-2-Rôle et activités :

Le phosphate est un produit sableux formé à partir de la décomposition des os des poissons et d'autres sédiments marins.

Ce produit a un rôle primordial dans l'économie de Maroc qui dispose de plusieurs gisements phosphatés différents les uns aux autres aussi bien par leurs superficies que par leurs faciès. L'OCP a pour rôle

❖ **L'Extraction** : c'est la première opération qui se fait soit en découverte soit en galeries souterraines. Elle consiste à extraire le phosphate de la terre et s'exécute en quatre phases : forage, sautage, décapage et défrisage.

❖ **Le Traitement** : c'est une opération nécessaire qui se fait après l'extraction et a pour but l'enrichissement du minerai en améliorant sa teneur.

❖ **Le Transport** : une fois le phosphate extrait puis traité, il est transporté vers les ports de Casablanca, Safi ou El Jadida, a destination des différents pays importateurs.

❖ **La Vente** : le phosphate est vendu, selon les demandes des clients, soit brut, soit après traitement.

Le phosphate est la matière principale de l'extraction de phosphore, de la fabrication de l'acide phosphorique, l'acide sulfurique et des engrais. On en fait aussi les médicaments, les détergentes, les insecticides... .

II-Présentation du Laboratoire (OIK/MP/L-437)

L'objectif du laboratoire de Khouribga est le contrôle de la qualité des phosphates en effectuant des analyses physico-chimiques tels que : (CO_2 , granulométrie par voie sèche ou par voie humide, H_2O , CaO , SiO_2 , BPL,...).

Le but de cette opération est de vérifier que la qualité du phosphate répond bien aux spécifications du cahier de charge de la clientèle avant sa livraison.

Le laboratoire contient les salles suivantes :

➤ Salle de Préparation :

Au sein de cette salle l'échantillon subit les opérations de quartage, étuvage, broyage, tamisage et la mise en capsules. Elle est équipée d'un diviseur à rifle, une étuve de 105°C , des tamis, des mortiers et un broyeur électrique.

➤ Salle de granulométrie :

Les échantillons hétérogènes (grains de taille différente) subissent un tamisage granulométrique en passant l'échantillon par une série de tamis parallèles de diamètre différents puis récupérer le retenu de chaque tamis, étuver, broyer et l'analyser séparément pour déterminer les teneurs en élément recherchés et chercher par la suite la partie exploitable du gisement.

➤ Salle d'attaque :

C'est là ou se fait l'attaque à chaud de l'échantillon de phosphate (à l'aide des plaques chauffantes et à une température d'environ 300°C) soit avec :

*L'acide **chlorhydrique** : analyse de silice SiO_2 .

*L'acide **perchlorique** : l'analyse des ions ortho-phosphorique.

➤ Salle d'étuvage :

Elle est équipée d'un four à moufle, deux étuves de 105°C et des dessiccateurs.

➤ Salle de pesage :

Cette salle est consacrée au pesage de la quantité exacte de chaque échantillon selon l'analyse qu'on veut effectuer, elle est équipée de 3 balances de précision, et le matériel courant de pesage (spatules, mains...).

➤ Salle d'analyses :

C'est la salle qui occupe plus d'espace dans le laboratoire. C'est là où s'effectuent la plupart des analyses pour objectif la détermination de la teneur des éléments chimiques dans le phosphate tel que (SiO_2 , SO_3 , CO_2 , BPL, Al_2O_3 , K_2O ...). Elle contient un potentiomètre, un ionomètre, un pH-mètre, des bonbonnes d'eau distillée, et le matériel courant de laboratoire.

➤ Salle de physique :

Ou se trouve l'appareil Auto-Analyseur (Technicon).

➤ Salle de spectrométrie d'absorption atomique :

Ou s'effectue le dosage des éléments traces (Fe, Cd, Mg...).

II.1. Activité du laboratoire :(Préparation des échantillons)

a. Réception:

Dans cette salle les échantillons sont reçus avec des étiquettes qui précisent l'unité, le poste, la date, la qualité, l'origine et une fiche d'analyses demandées. Ces échantillons passent par une suite d'étapes pour être préparés. Les échantillons sont reçus des différents sites d'extraction et de traitement notamment des travées, trains, parc humide, carreaux, enrichissement à sec et calcination.

✦ La 1^{er} étape : la Vérification de :

- L'état des échantillons reçus.
- Le nombre d'échantillons reçus.
- Les demandes d'analyses et leur compatibilité avec le nombre, la qualité et l'origine de l'échantillon.

✦ La 2^{ème} étape : le Classement des Echantillons :

-L'échantillon global pèse 1Kg et contient une étiquette portant les informations suivantes : la date, l'entité, la qualité, le poste et le repère.

- Les échantillons humides sont mis dans des sacs en plastique doublés de sacs en toile.
- Les échantillons secs sont mis dans un sac en toile suffit.

✦ La 3^{ème} étape : le ticage :

Que l'on joindra à l'échantillon et qui l'accompagnera durant toutes les phases qui suivront jusqu'à la mise en capsule. Cette étiquette comportera les informations suivantes : N° de capsule, la date, la qualité, le poste et le repère.

b. Criblage :

Tous les échantillons humides sont criblés à l'aide d'un crible de 6 mm pour éliminer les grands grains dont un teneur en BPL est faible, le refus est rejeté tandis qu'on le passant subit le quartage.

Généralement les échantillons secs sont déjà criblés à 6mm à l'usine.

c. Quartage :

L'opération du quartage se fait à l'aide d'un diviseur à rifles pour les échantillons secs. Et pour les échantillons humides, on a appliquera toujours le quartage manuel à fin d'éviter le colmatage des particules sur le diviseur à rifles et par suite la contamination des échantillons.

Cette opération est importante car elle nous permet d'avoir un échantillon réduit, représentatif et homogénéisé à partir de l'échantillon global.



Fig.1. Quartage manuelle



Fig.2.Diviseur à rifle

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

e. Broyage : Un broyeur à disque ($160\mu\text{m}$), qui contient deux parties. L'une qui est mobile et l'autre qui est fixe. Il effectue cette opération mécanique afin de :

*Donner un échantillon homogène avec des particules fines.

*Augmenter la surface d'attaque de l'échantillon par l'acide.

*Diminuer la quantité d'acide utilisée.

*Faciliter la pesée de l'échantillon.

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

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

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

II.2.Démarche ISO 17025 :

ISO 17025 est un standard international destiné pour les laboratoires de test et les laboratoires de calibration.

Tous les laboratoires de test et de calibration cherchent à adapter et avoir l'accréditation ISO 17025. Cette norme permet d'implémenter un système qualité et améliorer l'habileté du personnel et sa consistance ainsi que la validité des résultats des mesures.

Avantages de l'accréditation ISO 17025 :

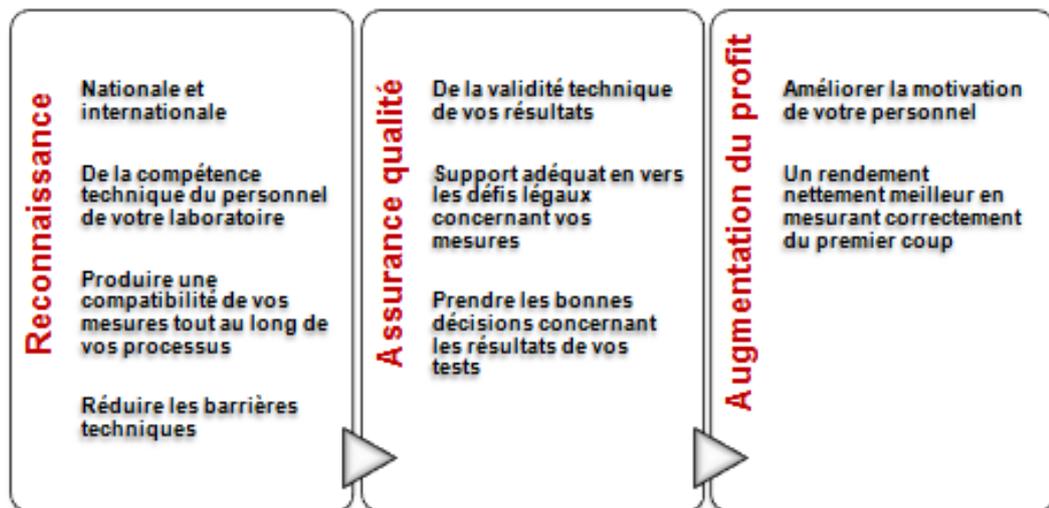


Fig.3.Avantage de l'accréditation ISO 17025

Requis de l'accréditation ISO 17025 :

La norme ISO17025 : une structure en deux parties, Management et Technique :

Exigences relatives au Management

Une partie qui intègre les exigences relatives au management du laboratoire.

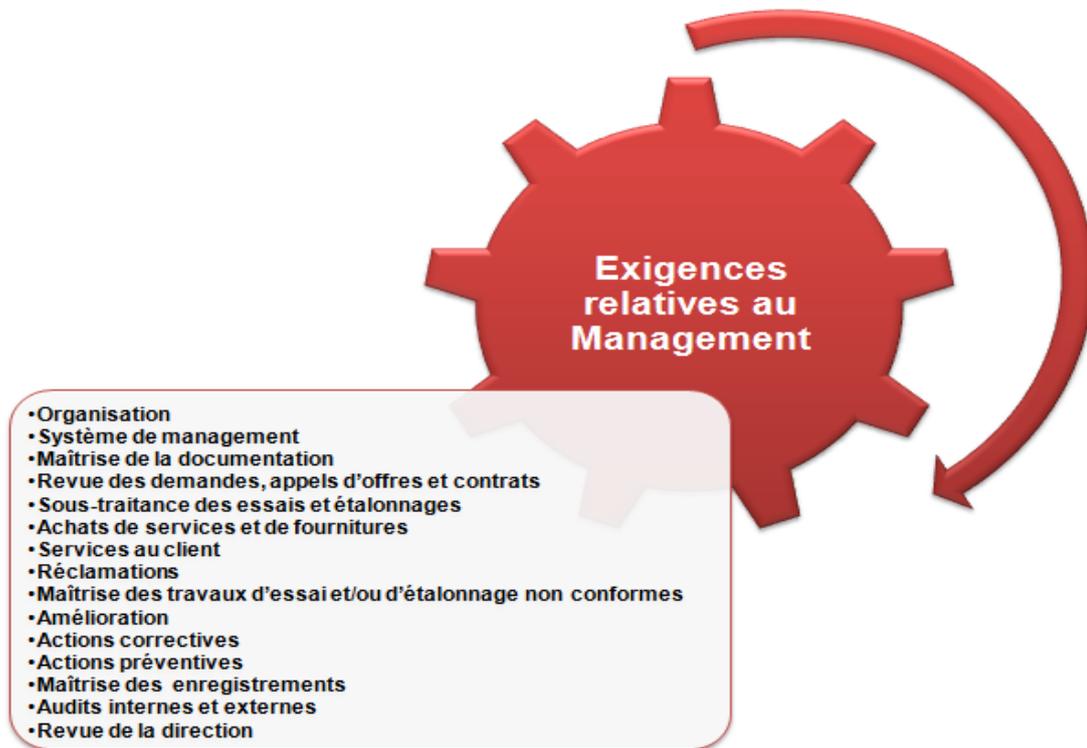


Fig.4.Exigence relatives au management

Exigences techniques

Une partie « Exigences techniques » qui correspond au cœur de métier. C'est la base de l'aptitude technique du laboratoire.

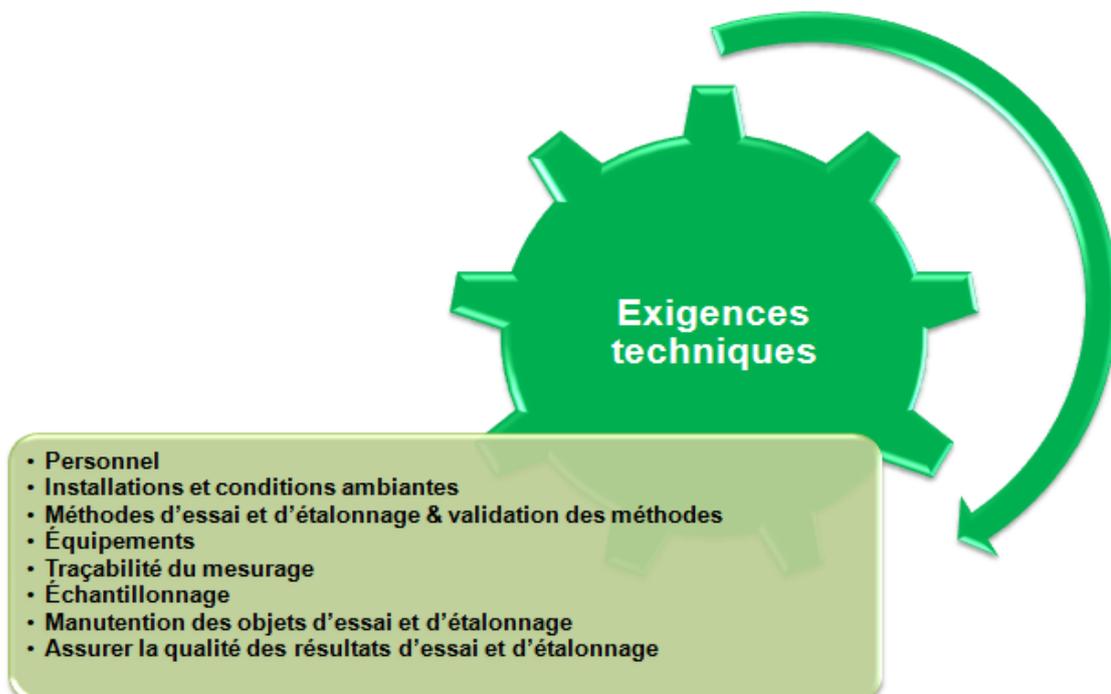


Fig.4.Exigence relatives au management

II.3. Accréditation, Validation :

II.3.1. Accréditation :

L'Accréditation est une attestation délivrée par une tierce partie, ayant rapport à un organisme d'évaluation de la conformité, constituant une reconnaissance formelle de la compétence de ce dernier à réaliser des activités spécifiques d'évaluation de la conformité (ISO /IEC 17000 : 2004).

L'accréditation donne une assurance et une reconnaissance de la compétence pour l'étalonnage et/ou les essais et les analyses d'un laboratoire, pour les activités de contrôle d'un organisme de contrôle et pour les activités de certification d'un organisme de certification.

A. Comment obtenir l'accréditation?

Pour prétendre à une accréditation dans le domaine de l'analyse, de l'étalonnage, d'essais, d'inspection et de la certification de personne, des produits et des systèmes de management, un organisme sera évalué suivant la norme correspondante à ses activités. Cette évaluation couvrira l'aspect organisationnel et technique de l'organisme. Des évaluations de surveillances régulières assurent que les exigences nécessaires sont maintenues.

Un laboratoire, organisme de certification, ou organisme de contrôle peut faire accréditer la totalité ou seulement une partie de ses activités. Le processus d'accréditation exige que l'on procède à une évaluation minutieuse de tous les éléments qui contribuent à la production de données exactes et fiables.

B. Pourquoi être accrédité ?

- Une reconnaissance de la compétence
- Un point de référence en matière de performance
- Un atout au plan marketing
- Une reconnaissance internationale de l'organisme d'évaluation de la conformité.

C-Processus d'Accréditation :

Cette section vise à démontrer le processus d'accréditation qui peut être schématisé comme suit :

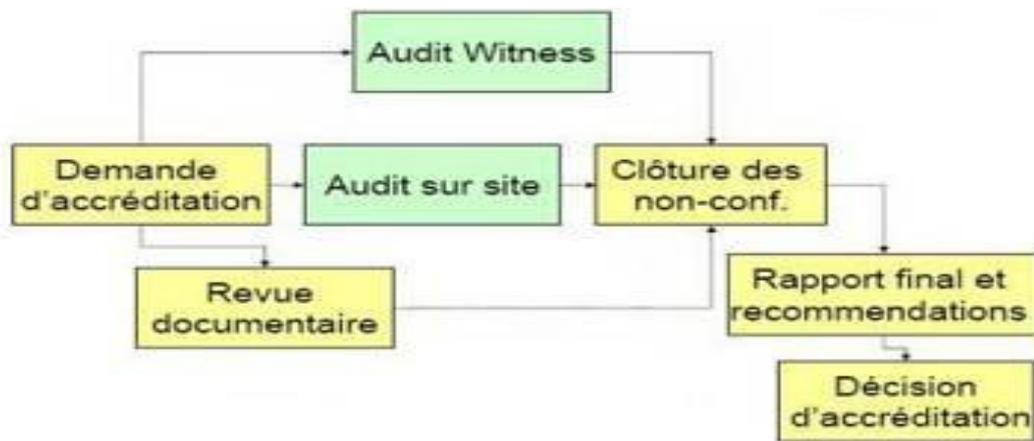


Fig.5.processus de l'accréditation

II.3.2.Validation :

La validation est l'ensemble des procédures destinées à démontrer que les résultats obtenus sont fiables, reproductibles et que la méthode est adoptée à l'application prévue. Toutes ces procédures passeront obligatoirement par des outils statistiques basés sur des tests d'hypothèses qui permettent de prendre des décisions à partir des résultats expérimentaux.

La validation d'une méthode ne fait qu'une partie de la démarche ISO 17025, cette dernière est le référentiel utilisé lors des audits d'accréditation .

L'objectif de ce travail réalisé au laboratoire L-437 de MEA du groupe OCP de khouribga, est la validation de la méthode d'analyse du BPL par spectrophotomètre automatique (auto-analyseur), en se basant sur la norme NF T 90-210.

Partie III :
Matériels et méthode

III.1. L'Auto-analyseur (Technicon)



L'Analyse Flux Continu (CFA) permet d'automatiser intégralement les techniques analytiques complexes comme : préparation et traitement d'échantillons, dilutions, ajout de réactifs, mélange, dialyse, distillations, incubations et extraction liquide-liquide. On utilise la photométrie pour mesurer l'absorbance des échantillons et en déterminer leur concentration.

L'auto-analyseur fonctionne de la manière suivante : L'échantillon est placé dans un godet sur le passeur d'échantillon. Le préleveur aspire l'échantillon, l'eau ou une solution de rinçage de manière alternative. Ensuite, une bulle d'air est insérée entre l'échantillon et la solution de rinçage ce qui évite le mélange des échantillons.

Au cours de son trajet jusqu'à la cellule de mesure, les réactifs vont être introduits au fur et à mesure. La réaction se déroule sous des conditions constantes dans le circuit (ou la cassette) analytique et provoque une coloration qui peut être mesurée par spectrophotométrie. En effet, dans la cuve à circulation du spectrophotomètre, on réalise une mesure continue de la densité optique (DO) à une longueur d'onde spécifique pour le paramètre mesuré.

L'Analyse Flux Continu est une méthode comparative où les échantillons inconnus et les étalons sont analysés dans le même lot pour être mesurés dans les mêmes conditions. La concentration de chaque échantillon est ensuite calculée par le logiciel à partir de la courbe d'étalonnage. Les courbes de mesures sont affichées en temps réel sur l'écran de l'ordinateur.

Sur ces courbes, chaque échantillon est représenté par un pic et l'aire du pic est directement proportionnelle à la concentration du paramètre.

III.2. Dosage du BPL par auto-analyseur

III.2.1. Principe :

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

III.2.2. Appareillage :

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

III.2.3.Réactifs :

(1)- Acide nitrique HNO₃ d=1,38

(2)- Acide perchlorique HClO₄

(3)- Réactif Vanado-Molybdique préparé en mélangeant dans l'ordre et en proportions égales les 3 solutions suivantes :

Solution A :

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

Solution B :

Dissoudre (5,00 ± 0,01) g de Vanadate d'ammonium (NH₄VO₃) dans environ 500 ml d'eau distillée bouillante. Ajouter 40 ml d'acide nitrique (1) et compléter à 2000 ml avec de l'eau distillée après refroidissement.

Solution C :

Dissoudre (100 ± 0,01) g de molybdate d'ammonium ((NH₄)₂Mo₇O₂₄, 4H₂O) dans 1500 ml environ d'eau distillée chaude. Compléter à 2000 ml avec de l'eau distillée après refroidissement.

(4)-Solution-mère (SM0) de BPL (Ca₃(PO₄)₂) à 40 g/l préparer à partir de phosphate monopotassique pur de titre garanti, préalablement séché (2h à 105 ± 5°C) (35,1 ± 0,001g de KH₂PO₄ dans 1000 ml de solution).

III.2.4.Mode opératoire :

- Faire sortir les échantillons de l'étuve réglée à 105°C, les mettre dans un dessiccateur contenant le gel de silice qui absorbe l'humidité.
- Peser à 0.1 mg près 1g de phosphate broyé et séché qu'on introduit dans un bêcher de 250cc.
- Ajouter 15 cc d'acide perchlorique.
- Mettre les béchers sur une plaque chauffante et les couvrir avec des verres de montre.
- Attendre jusqu'à disparition de la fumée blanche.

- Laisser refroidir, enlever les verres de montre tout en les rinçant bien attentivement, jauger et bien homogénéiser.
- Filtrer sur filtre ordinaire une première fois puis rincer les fioles à réaction et une 2^{ème} fois jusqu'à obtention d'une solution bien filtrée, ainsi cette filtration sert à éliminer le passage de la silice non attaquable par l'acide.

III.2.5. Mesure par "TECHNICON" :

-Mettre l'appareil en service, laisser chauffer au moins une heure.

-Vérifier la figure de base sur l'eau distillée.

-Vérifier que les valeurs 0% et 100% des transmissions sont normaux. Faire le réglage si c'est nécessaire.

-Faire passer dans l'appareil le réactif vanado-molybdique, régler l'indication 100% de transmission sur ce réactif.

-Prendre des Godets disposés dans un plateau, on commence par remplir le Godets avec la solution témoin à 70% puis un Godet avec la solution témoin à 75% et un autre Godet avec la solution de l'échantillon contrôle à 69%.

-Régler le calorimètre de telle façon que le pique coïncide avec ces valeurs (69%, 70%, 75%).

-Remplir les Godets par la série des échantillons à analyser (série des étalons).

-Lire la valeur directement sur l'enregistreur.

REMARQUE:

➤ L'attaque par HClO_4 est indispensable pour :

- insolubiliser la silice qui est éliminée par filtration.
- mettre le phosphate sous forme liquide PO_4^{-3} , ce dernier forme un complexe jaune avec le vanadomolybdique.

➤ HClO_4 est un oxydant très fort.

I.6. Résultats :

La lecture du graphe nous donne directement le pourcentage du BPL

Partie V :
La procédure de la démarche de la validation selon la
norme
NF T 90-210

La validation des méthodes d'analyse est aujourd'hui un enjeu important pour les laboratoires. Elle découle de la mise en place des systèmes d'assurance qualité et, pour cette raison, est souvent perçue comme une contrainte. Il faut regretter cette attitude car, le laboratoire a tout à gagner dans la mise au point de méthodes d'analyse qui fournissent des résultats dans lesquels on peut avoir confiance.

1-Définition :

La norme ISO 17025 définit la validation comme étant **«la confirmation par examen et fourniture de preuves réelles que les exigences particulières d'un usage projeté donné sont remplies»**

2-Validation de la méthode d'analyse :

La validation d'une méthode fait partie du processus de mise en œuvre d'une nouvelle technique d'analyse, il s'agit d'un objectif important pour le laboratoire d'analyse d'OCP du fait de la mise en place des systèmes d'assurance qualité. C'est ainsi un moyen d'assurer une totale crédibilité auprès des clients et de pouvoir travailler dans un climat de totale confiance. En effet, ces critères de qualité sont la linéarité, la sensibilité, la répétabilité, les limites de quantification, la fidélité, la justesse, l'exactitude. Ces caractéristiques garantissent l'aptitude de la méthode à donner des résultats exacts dans des conditions opératoires fixées.

La méthode d'analyse correspond à l'ensemble des opérations nécessaires pour effectuer l'analyse du paramètre à doser. L'analyse comprenant la préparation de l'échantillon, des réactifs, l'utilisation de l'appareillage, l'expression des résultats et le rapport d'essai.

Pour procéder à la validation d'une méthode d'analyse, nous suivons la norme « NF T 90-210 » de mai 2009 « Qualité de l'eau ; Protocole d'évaluation initiale des performances d'une méthode dans un laboratoire » qui se propose de guider un laboratoire d'analyse dans le domaine des eaux pour l'évaluation d'une méthode. Cette évaluation doit permettre à tout analyste d'utiliser la méthode en connaissant ses performances. Si la méthode répond aux critères statistiques alors elle sera validée.

Cette norme recommande de suivre quatre plans d'expériences.

- le plan A : Etude de la fonction d'étalonnage.
- le plan B : Etude de la Limite de Quantification présumée.
- le plan C : Etude des rendements.
- le plan D : Etude de l'exactitude.

Chaque plan est caractérisé par un certain nombre d'essais à réaliser que l'on devra ensuite valider au moyen de tests statistiques (test de Fisher, test de Cochran, test de Dixon ; qui sont des filtres et qui nous permettent d'éliminer les résultats aberrants).

Nous ne détaillerons pas les calculs statistiques dans ce rapport, mais nous contenterons de les appliquer.

En effet, les tests statistiques sont réalisés par des feuilles de calcul sur « Excel » qui ont été élaborées et vérifiées par un personnel du labo d'OCP.

IV.1. Plan A :

Le plan d'expérience de type A caractérise la linéarité. Ce plan permet d'évaluer une fonction d'étalonnage dans un domaine considéré par un test d'adéquation ou une comparaison. En effet, il compare l'erreur de modèle observée par rapport à l'erreur expérimentale observée sinon il compare les biais observés à des Ecart Maximaux Acceptables (EMA). Dans notre cas, il s'agit de l'erreur observée par rapport à l'erreur expérimentale qui est comparé.

IV.1.1. Organisation des essais et linéarité :

L'étude de la linéarité s'effectue au minimum sur 5 niveaux, c'est à dire 5 étalons de concentrations différentes (voir tableau 2) et répétés chacun au moins 5 fois (c.à.d. 5 jours). De plus, pour respecter l'indépendance des mesures, chaque répétition doit être faite sur une solution étalon préparée indépendamment. L'appareil mesure alors la valeur d'information, ici la densité optique (DO).

La linéarité est la capacité d'une méthode d'analyse, dans un domaine d'application défini, à fournir une valeur d'information ou des résultats proportionnels à la quantité d'analyte à doser dans l'échantillon. Les limites de linéarité sont des limites expérimentales de grandeurs entre lesquelles un modèle d'étalonnage linéaire peut être appliqué avec un niveau de confiance connu (1%).

IV.1.2. Etude de l'étalonnage :

Tout d'abord, il y a le test de Fisher qui consiste à vérifier si la variance due à la régression n'est pas inférieure à la variance due à l'erreur expérimentale. Dans ce cas, le modèle linéaire est accepté.

De même, avant d'entreprendre toute évaluation des caractéristiques de la fonction d'étalonnage, il faut au préalable réaliser :

- un test de Cochran qui permet de vérifier si les variances, obtenues à partir des répétitions de chaque solution étalon, sont homogènes.
- un test de Dixon qui permet de vérifier l'absence de points aberrants.

Si les résultats expérimentaux ne répondent pas à ces deux tests alors les variances ne sont pas homogènes et une régression linéaire pondérée peut corriger ce défaut. Sinon, l'équation est la suivante :

$$y = a_0 + a_1x$$

Equation 1 : Equation de la fonction d'étalonnage linéaire

Avec :

y : Absorbance (Unité d'Absorbance UA).

a_0 : Coefficient pour l'ordonnée à l'origine qui correspond à la réponse du blanc .

a_1 : Coefficient pour la pente qui correspond à la sensibilité.

x : Concentration (% BPL).

Cette régression linéaire est réalisée automatiquement par le programme de l'auto analyseur .

La sensibilité étant le rapport de la variation de la valeur d'information de la méthode d'analyse sur la variation de la grandeur en analyte (variation de la concentration des différents étalons). La méthode est dite sensible si une variation de la quantité d'analyte entraîne une variation importante de la valeur d'information.

IV.2. Plan B :

L'objectif est de vérifier qu'une Limite de Quantification présumée est acceptable dans une matrice considérée. La LQ étant la plus petite concentration de l'analyte pouvant être quantifiée avec une incertitude acceptable, dans les conditions expérimentales décrites de la méthode.

IV.2.1. Organisation des essais et fidélité intermédiaire :

Pour l'étude de la limite de quantification, un volume suffisant d'eau la plus représentative possible de la matrice considérée est dopé avec une quantité d'analyte qui correspond à cette limite de quantification choisie (en l'occurrence 5 µg/L). Une analyse est alors réalisée dans des conditions de fidélité intermédiaire, puis des tests statistiques sont effectués à partir des valeurs d'informations.

Les conditions de fidélité intermédiaire sont respectées lorsque les conditions où les résultats d'essai sont obtenus par la même méthode sur des individus d'essai identiques dans le même laboratoire avec des changements de conditions, parmi lesquelles : personne, étalonnage, équipement, environnement, temps écoulé entre les mesure.

IV.2.2. Interprétation des paramètres d'exactitude pour la LQ :

Il s'agit de s'assurer de l'exactitude de la limite de quantification présumée par rapport à un écart maximal acceptable de 60% de la LQ en vérifiant deux inégalités.

Si au moins une des deux inégalités n'est pas vérifiée alors la LQ n'est pas vérifiée (vérifie par Excel).

IV.3. Plan C :

L'objectif est de caractériser l'influence de l'étape de préparation par la technique des ajouts dosés lorsque celle-ci n'est pas prise en compte dans l'étude de l'étalonnage.

La technique des ajouts dosés : c'est une méthode qui permet de faire des analyses qualitatives par ajout des étalons directement dans l'échantillon. C'est une méthode comparative comme les étalonnages externes et internes.

IV.3.1. Organisation des essais et fidélité :

Pour cette étude, nous réalisons 2 niveaux d'ajout :

Un niveau haut et un niveau bas (teneur en BPL) sur un même phosphate représentatif du domaine d'application (qui est [10%-80%]), et 5 essais sur chaque niveau de cette matrice pendant 5 jours afin de les analyser dans des conditions de fidélité intermédiaire. Pour notre analyte (le BPL) les niveaux correspondent à 10% et 16% du maximum du domaine.

La fidélité est l'étroitesse d'accord entre les résultats d'essais indépendants obtenus sous des conditions stipulées.

Mode opératoire :

On prépare 4 essais :

+On prend 1 g du BPL de haute teneur (parallèlement le BPL de basse teneur), on met chacun dans un bécher (bécher 1, bécher 2).

+On fait une deuxième pesée mais cette fois-ci on va ajouter un poids calculé de KH_2PO_4 (élément pure utiliser dans la préparation des étalons) à ces deux derniers béchers (bécher 3, bécher 4).

+le calcul de poids d'ajout se fait à l'aide de la règle de trois (ex : ajout pour la basse teneur)

$$\begin{array}{l} \text{KH}_2\text{PO}_4 \text{ -----} > \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \\ 136 \text{ -----} > 310.18 \text{ g/mol} \\ X \text{ -----} > 10\% \end{array}$$

+On va ajouter 16% de BPL au 1 g du BPL de haute teneur c'est équivalent à 0.1404 g de KH_2PO_4 .

+ On va ajouter 10% de BPL au 1 g du BPL de basse teneur c'est équivalent à 0.08774 g de KH_2PO_4 .

+Enfin on procède l'attaque par l'acide perchlorique et on suit notre mode opératoire d'analyse du BPL, jusqu'à passage au auto-analyseur où les béchers 3 et 4 va passer 2 fois.

IV.3.2. Interprétation des paramètres d'exactitude pour un niveau d'ajout :

Si le rendement moyen pour chaque niveau est compris entre 90% et 110% (ce qui équivaut à une erreur de 10%), le rendement de la méthode est considéré comme correct. Dans le cas contraire, le laboratoire devra tenir compte, dans le calcul des incertitudes, du biais introduit par l'absence de correction du rendement.

L'Analyse Flux Continu du BPL est une méthode normalisée utilisée dans son domaine d'application, ainsi l'étude des interférences (spécifiques et non spécifiques) n'est pas nécessaire.

IV.4. Plan D :

L'étude de l'exactitude porte sur l'évaluation de la fidélité intermédiaire et du biais par rapport à des valeurs qui servent de référence. Elle est vérifiée sur des matérielle de référence certifiées (MRC) et selon un EMA issue d'une exigence réglementaire, normative ou fixée (par le client ou le laboratoire).

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

IV.4.1. Organisation des essais et justesse :

L'étude de l'exactitude repose sur le même principe que le plan C mais avec un niveau d'ajout supplémentaire. Il s'agit donc du même principe que le plan C.

Pour cette étude, nous réalisons 3 niveaux d'ajout :

- Un niveau haut (vérifié par BCR). BCR : 72% en BPL
- Un niveau moyen (vérifié par QC). QC : 65.5 en BPL
- Un niveau bas (vérifié par BCR/2 (dilution à 50%)). BCR/2 : 32 en BPL

Le BCR : Phosphate américain est un MRC (matériel de référence certifié).

Le QC : échantillon de contrôle est un MR (matériel de référence).

Les matériaux de référence certifiés : sont des matériaux utilisés comme étalons, certifiés par des organismes habilités. Deux classes de matériaux sont habituellement distinguées en la matière :

- les matériaux de référence : sont les « matériaux ou substances dont certaines propriétés sont suffisamment homogènes et bien définies pour permettre de les utiliser pour l'étalonnage d'un appareil, l'évaluation d'une méthode de mesurage ou l'attribution de valeurs aux matériaux » ;
- les matériaux de référence certifiés : proprement dits sont les matériaux de référence « accompagnés d'un certificat dont les propriétés sont certifiées par une procédure validée avec incertitude à un niveau de confiance connu »¹. Ils ont l'avantage de la traçabilité et la fiabilité des étalonnages qu'ils permettent est certifiée par un organisme extérieur.

Mode opératoire :

Les MRC et MR vont subir le même mode opératoire du BPL, la seule chose qui va changer c'est la masse pesé de sort de :

- Un niveau haut (on prend 1g de BCR).
- Un niveau moyen (on prend 1g de QC).
- Un niveau bas (on prend 0.5g de BCR).

V. Exploitation des résultats :

Plan A :

La première étape consiste à initialiser les paramètres macros du logiciel « Excel », puis d'entrer les concentrations du BPL en % obtenues pour la régression (calculs et graphe).

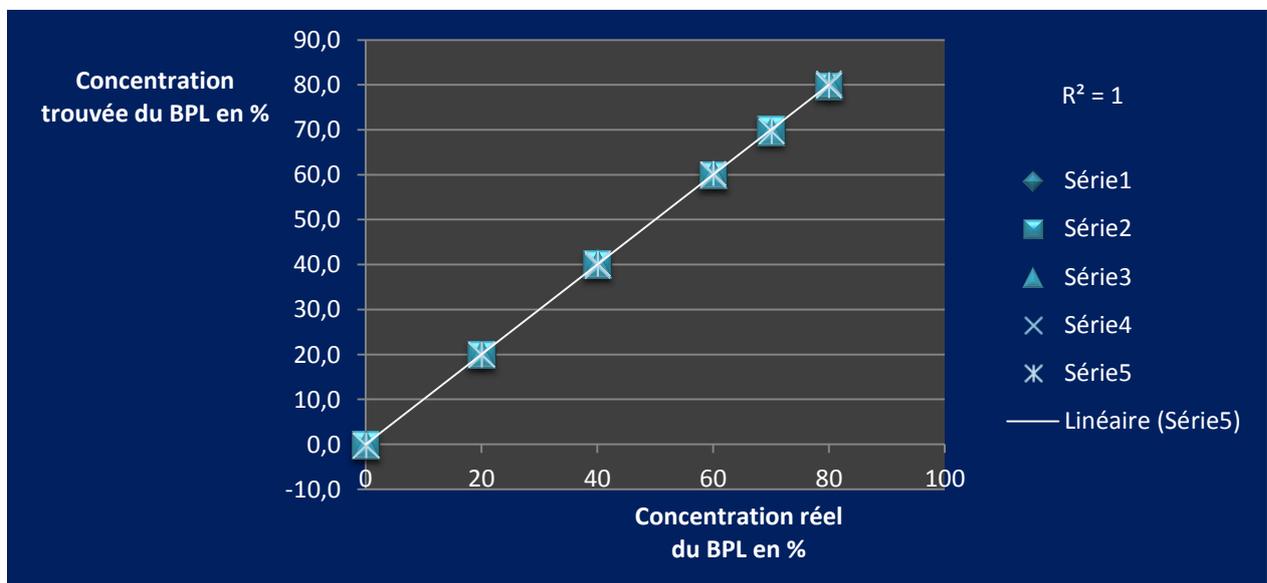
FORMULAIRE

Etude de la linéarité, limites de détection et de quantification et de la spécificité selon la Norme NF XP T 90-210

Données expérimentales

	11/05/2016	12/05/2016	14/05/2016	15/05/2016	16/05/2016
Niveau u_i	Valeurs d'information y_{ij}				
0	0,2	-0,1	0	-0,2	-0,1
20	19,9	20,0	20,0	20,1	20,0
40	40,5	40,2	40,1	39,8	40,1
60	60,3	59,9	60,1	59,9	60,3
70	69,9	70,2	69,7	69,8	69,8
80	79,6	79,8	80,1	80,4	79,9

Tab.3. résultats des étalons (6 niveaux pendant 5 jrs)



Grappe 1 : Fonction d'étalonnage (6 niveaux pendant 5 jrs)

Ensuite, nous réalisons une approche statistique qui effectue le test de Fisher, de Cochran (ce sont des filtres qui étudie l'homogénéité des variances) et le test de Dixon (qui étudie l'homogénéité des moyennes).

On accepte l'hypothèse selon laquelle les variances des populations sont égales entre elles, cette homogénéité est étudiée pour un risque de 1% et pour un risque de 5%.

Pour les trois tests il faut que le critère calculé soit strictement inférieur à la valeur critique au risque de 1% (même chose pour la valeur critique au risque de 5%) pour que l'erreur du modèle soit négligeable par rapport à l'erreur expérimentale observée, et la fonction d'étalonnage soit considérée comme acceptable dans le domaine étudié.

Ces tests sont réalisés par des feuilles de calcul sur « Excel » qui ont été élaborées et vérifiées par un personnel du labo d'OCP.

	Valeur obtenue	Valeur critique pour $\alpha = 1\%$	Conclusion
Test de Cochran	0,356	0,564	Acceptable
Test de Fisher	1.39	4.22	Domaine d'étalonnage validé
Test de Dixon	Chaque niveau a été vérifié il n'y a pas de données aberrantes ou suspects		Acceptable

Tab.4.résultats des tests statistiques

Plan B :

Ce plan n'a pas eu besoin d'être abordé pour la validation car les valeurs du BPL sont très élevées (le BPL est un élément majeurs), cela signifie que ce plan ne fait pas partie du protocole.

Plan C :

I. Résultats d'analyse :

Jours	Teneur retrouvée par Technicon			
	Bécher 1 BPL teneur \searrow (avant ajout)	Bécher 2 BPL teneur \nearrow (avant ajout)	Bécher 3 BPL teneur \searrow (après ajout)	Bécher 4 BPL teneur \nearrow (après ajout)
1	37.3	63.6	47.3	79.6
2	37.1	63.9	47.1	79.9
3	37.0	63.7	47.0	79.7
4	37.0	63.1	47.0	79.1
5	37.2	63.5	47.2	79.5

**Tab.5.résultats des analyses pour les niveaux haut et bas
(après et avant ajout)
Pendant 5 jrs**

Il faut mentionner que ces résultats et celles du plan D ont été filtrés par un test de Cochran et un test de Dixon ; pour éliminer toutes résultats aberrantes (cette filtration faite par un programme Excel).

II. Exploitation des résultats :

Tableau des résultats pour un ajout à 10%									
Série	Teneur initiale avant ajout	Teneur ajoutée	Teneur Théorique (avant ajout)	Teneur retrouvée		Rendement en pourcentage		Statistiques élémentaires	
				1	2	1	2	Moyenne	S ² série
1	37.3	10%	47.3	47.1	46.9	99.58	99.15	99.36	0.046
2	37.1	10%	47.1	47.1	47.1	100	100	100	0
3	37.0	10%	47.0	47.0	47.2	100	100.43	100.21	0,0121
4	37.0	10%	47.0	47.3	47.2	100.64	100.43	100.53	0,0025
5	37.2	10%	47.2	47.2	47.5	100	100.64	100.32	0,0256

Tab.6. Tableau des résultats pour un ajout à 10%

Tableau des résultats pour un ajout à 16%									
Série	Teneur initiale avant ajout	Teneur ajoutée	Teneur Théorique (avant ajout)	Teneur retrouvée		Rendement en pourcentage		Statistiques élémentaires	
				1	2	1	2	Moyenne	S ² série
1	63.6	16%	79.6	79.2	79.0	99.5	99.25	99,375	0,015625
2	63.9	16%	79.9	79.7	79.9	99.75	100	99,875	0,015625
3	63.7	16%	79.7	79.6	79.8	99.87	100.12	99,995	0,015625
4	63.1	16%	79.1	78.2	79.1	98.86	100	99,43	0,3249
5	63.5	16%	79.5	79.5	79.3	100	99.75	99,875	0,015625

Tab.6. Tableau des résultats pour un ajout à 16%

Toutes les valeurs présentées sont en % du BPL.

III. Conclusion :

le rendement moyen pour chaque niveau est bien compris entre 90% et 110, donc les rendements de cette méthode est considéré comme correct.

Plan D:

Le niveau bas est préparé par BCR/2 c.à.d. par dilution à 2 fois.

Organisation des essais pour le niveau bas				
Série	Répétitions		Moyenne	Variance des séries
	1	2		
1	35.9	36.2	36,05	0,0225
2	35.9	35.9	35,9	0
3	36.0	36.1	36,05	0,0025
4	35.9	36.0	35,95	0,0025
5	36.0	36.2	36,1	0,01

Tab.7. Organisation des essais pour le niveau bas

Le niveau moyen est préparé par QC.

Organisation des essais pour le niveau moyen				
Série	Répétitions		Moyenne	Variance des séries
	1	2		
1	65.4	65.6	65,5	0,01
2	65.3	65.4	65,35	0,0025
3	65.5	65.8	65,65	0,0225
4	65.5	65.4	65,45	0,0025
5	65.5	65.7	65,6	0,01

Tab.8. Organisation des essais pour le niveau moyen

Le niveau haut est préparé par BCR

Organisation des essais pour le niveau haut				
Série	Répétitions		Moyenne	Variance des séries
	1	2		
1	71.4	71.8	71,6	0,04
2	71.6	71.5	71,55	0,0025
3	72.5	72.3	72,4	0,01
4	72.6	72.4	72,5	0,01
5	72.1	72.2	72,15	0,0025

Tab.9. Organisation des essais pour le niveau haut

Toutes les valeurs présentées sont en % du BPL.

➤ L'écart type et la moyenne sont acceptables selon les tests de Cochran et Dixon et donc la réponse de l'auto-analyseur est acceptable dans le domaine de travail [10%-80%], et donc cette méthode est juste, fidèle et exacte.

Conclusion général :

En conclusion, d'après les résultats obtenus sur les différents plans, la validation de la méthode d'analyse du BPL est réussite.

Discussion

Dans le but de fournir les résultats de leurs analyses avec un gage de confiance reconnu, le laboratoire d'Analyses et control de qualité d'OCP contrôle et évalue la fiabilité de ces mesures à cause de l'utilisation quotidienne et l'importance de ces derniers.

Et pour cela le laboratoire d'analyse et contrôle de qualité d'OCP Khouribga suit la démarche qualité où il va évaluer les bonnes pratiques de laboratoires en travaillant selon la norme ISO / IEC 17025.

La validation des méthodes d'analyse (selon la norme NF T 90-210) ne fait qu'une partie de cette démarche, mais elle est importante pour maintenir l'accréditation.

La validation des méthodes d'analyse (selon la norme NF T 90-210) ne fait qu'une partie de cette démarche, mais elle est importante pour maintenir l'accréditation.

J'ai travaillé sur la validation selon la norme NF T 90-210 est j'ai comme résultats :

Plan A : (Etude de la fonction d'étalonnage)

L'erreur observée par rapport à l'erreur expérimentale qui est comparé est acceptable dans le domaine d'application de [10%-80%], ainsi le coefficient de corrélation est vérifié $R=1$.

➤ Donc la linéarité est vérifié est acceptable.

Pan B : (Etude de la Limite de Quantification présumée)

Ce plan n'a pas eu besoin d'être abordé pour la validation car les valeurs du BPL sont très élevées (le BPL est un élément majeurs), cela signifie que ce plan ne fait pas partie du protocole.

Plan C : (Etude des rendements)

Le rendement moyen pour chaque niveau (niveau haut et bas en BPL) est bien compris entre 90% et 110%, donc les rendements de cette méthode sont considéré comme corrects.

➤ Le rendement de la méthode est considéré comme correct.

Plan D : (Etude de l'exactitude)

Le biais par rapport à des valeurs qui servent de référence (BCR et QC) est acceptable, l'exactitude est vérifiée par la fidélité intermédiaire et la répétabilité.

➤ Donc cette méthode est juste, fidèle et exacte.

En conclusion, d'après les résultats obtenus sur les différents plans, la validation de la méthode d'analyse du BPL est réussite.

Conclusion :

Tout d'abord, je pense avoir sous estimé l'importance des normes dans un laboratoire travaillant dans un contexte très contraint par l'assurance qualité au début de mon stage. En effet, en m'y intéressant plus rapidement certaines manipulations auraient pu être évitées, me donnant ainsi un gain de temps pour la suite de mon étude.

Grâce à la diversité du personnel du Labo d'OCP, j'ai pu approfondir mes connaissances en chimie et en apprendre beaucoup sur les différents parcours professionnels possibles et sur le fonctionnement d'un laboratoire réputé pour la qualité de son travail et de ses analyses. De plus, il m'a été permis de suivre une formation interne qualité, ainsi qu'une formation interne sécurité.

Ce stage m'a donc permis de réaliser de nombreuses manipulations (utilisant différentes instruments et solutions) et de valider la méthode du BPL qui sera très utile par la suite pour les analyses du Labo d'OCP. En effet, la validation du BPL va permettre au Labo d'OCP de maintenir l'accréditation.

L'essentiel de mon stage, la validation d'une méthode d'analyse, a donc été mené à terme. J'ai par ailleurs appris à utiliser les études statistiques sur logiciel « Excel ».

Et j'ai appris que pour éviter les mauvais résultats il faut faire attention aux différentes étapes de l'analyse surtout les points critiques pouvant interférer sur les résultats (comme l'attaque par l'acide, problème de contamination, temps de complexation...), vérification de l'ensemble du circuit analytique et changement de certains tubes, changement de solution mère (utilisation d'une solution commerciale) et de réactifs, nettoyage du circuit analytique, vérification des données du logiciel ..., et d'être très précis dans les mesures pour avoir les meilleurs résultats possibles.

Quant à la globalité du stage, une aisance ainsi qu'une rapidité plus importante ont été acquises suite à la répétition des manipulations. De même, cela m'a permis de développer une certaine réflexion personnelle, spécifique au travail en laboratoire de chimie.

Bilan personnel :

Ce stage m'a beaucoup apporté autant sur le plan humain que sur le plan professionnel. En effet, ce stage m'a permis d'intégrer rapidement une équipe dynamique dans laquelle j'ai pu m'épanouir, acquérir une certaine confiance en moi, puis découvrir le parcours scolaire et professionnel de chacun ainsi que leurs méthodes de travail.

De même, j'ai été confronté sur une période d'un mois à la réalité du travail de laboratoire (travail et organisation d'équipe, essais inter-laboratoire, application des instructions d'assurance de qualité ...).

Enfin, ce stage a complété ma formation acquise en chimie, notamment sur les normes analytiques et la validation d'une méthode d'analyse. C'est une chance que d'avoir pu travailler auprès d'un personnel aussi expérimenté et je remercie encore l'ensemble du Labo (OIK/MP/L service 437).

Glossaire

SEMAC : Service marocain d'accréditation

BPL : Bonne phosphate of lime

AFNOR : Agence Française de Normalisation

CFA : Analyse Flux Continu

COFRAC : Comité Français d'Accréditation

DO : Densité Optique

EMA : Ecart Maximal Acceptable

OCP : Office Chérifien de Phosphate

LQ : Limite de Quantification

BCR : Phosphate américain certifié

QC : échantillon de contrôle

Technicon : auto-analyseur

MR : matériel de référence

MRC : matériel de référence certifié

Références Bibliographiques

- [1] NF T 90-210, Protocole d'évaluation initiale des performances d'une méthode dans un laboratoire – AFNOR - 2009
- [2] Norme NF U 42-246. –AFNOR- (Août 1969)
- [3] Site web Ministère de l'Industrie, du Commerce et des Nouvelles technologies.
- [4] Journal of Analytical Chemistry, Vol. 55, No. 7, 2000, p. 607. Translated from Zhurnal Analiticheskoi Khimii, Vol. 55, No. 7, 2000, pp. 677-678. Original Russian Text Copyright by Zolotov
- [5] LAB REF 02 Exigences pour l'accréditation des laboratoires selon la norme NF EN ISO/CEI 17025 – COFRAC – Mars 2009
- [6] Arrêté du 24 janvier 2005, Conditions d'agrément des laboratoires pour la réalisation des prélèvements et des analyses du contrôle sanitaire des eaux
- [7] PROGRAMME N° 100-1 ANALYSES PHYSICO-CHIMIQUES DES EAUX – COFRAC – Juin 2000
- [8] Arrêté du 17 septembre 2003, Méthodes d'analyses des échantillons d'eau et à leurs caractéristiques de performance.