

Année Universitaire : 2020-2021

Master Sciences et Techniques GMP
Génie des Matériaux et des Procédés

MEMOIRE DE FIN D'ETUDES

Pour l'Obtention du Diplôme de Master Sciences et Techniques

*Validation de la méthode d'analyse du phosphate
tricalcique par l'auto-analyseur
selon la norme NF T90-210*

Présenté par: Benzaidane Najoua

Encadré par: Pr. Misbahi Khalid (FST Fès)

Mr. Fakhri Youssef (OCP groupe)

Soutenu Le 16 Juin devant le jury composé de:

- **Pr.O.Sqalli**
- **Pr.Aw.Bouoyad**
- **Pr.K.Misbahi**

Stage effectué à : laboratoire DIM/GM/LAC au groupe OCP à Khouribga

2020/2021

Master Sciences et Techniques : Génie des Matériaux et des Procédés

Nom et prénom: Benzaidane Najoua

Titre: Validation de la méthode d'analyse du phosphate tricalcique par l'auto-analyseur selon la norme NF T90-210

Résumé

La validation est l'ensemble des procédures destinées à démontrer que les résultats obtenus sont fiables, reproductibles et que la méthode est adaptée 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.

L'objectif de ce travail qui est réalisé au laboratoire DIM/GM/LAC du groupe OCP de khouribga, est la validation de la méthode d'analyse du phosphate tricalcique par l'auto-analyseur selon la norme NF T90-210, en vérifiant sa linéarité, ses limites de détection et de quantification, sa justesse, sa fidélité, sa spécificité.

D'après les résultats obtenus on peut en déduire que :

- L'étude de la linéarité de méthode montre que la méthode d'analyse est linéarité ;
- L'étude de la justesse de méthode montre que la méthode d'analyse est juste ;
- L'étude de la fidélité montre que la méthode est fidèle.

Donc on admet bien que cette méthode peut donner des résultats fiables lors de son utilisation.

En définitif, le présent stage de fin d'études qui revêt un caractère de complément de formation en théorie, m'a permis de mettre en application mes connaissances théoriques, de découvrir les divers aspects d'un problème industriel et d'envisager des solutions pratiques.

Mots clés: OCP, Validation, méthodes d'analyse, Fidélité, Justesse, Linéarité, Limite de détection, Limite de quantification, Tests statistiques, Phosphate.

Abstract

Validation is the set of procedures designed to demonstrate that the results obtained are reliable, reproducible and that the method is adapted to the intended application. All these procedures will necessarily go through statistical tools based on hypothesis tests that make it possible to make decisions based on the experimental results.

The objective of this work, which is carried out at the DIM/GM/LAC laboratory of the OCP khouribga group, is the validation of the tricalcium phosphate analysis method by the self-analyzer according to the NF T90-210 standard, by verifying its linearity, its limits of detection and quantification, its accuracy, its fidelity, its specificity.

From the results obtained it can be deduced that:

- The study of the linearity of method shows that the method of analysis is linearity;
- The study of the accuracy of the method shows that the method of analysis is correct;
- The study of fidelity shows that the method is faithful.

So we admit that this method can give reliable results when using it.

Finally, this final internship, which is complementary to training in theory, has allowed me to apply my theoretical knowledge, to discover the various aspects of an industrial problem and to consider practical solutions.

Keywords: OCP, Validation, methods of analysis, Fidelity, Accuracy, Linearity, Limit of detection, Limit of quantification, Statistical tests, Phosphate.

Dédicaces

L'amour d'Allah

Je remercie dieu tous puissions de m'avoir donnée le courage et la volonté pour continuer mes études supérieures.

Toutes les lettres ne sauraient trouver les mots qu'il faut...

Tous les mots ne sauraient exprimer la gratitude

L'amour, le respect, la reconnaissance...

Aussi, c'est tout simplement que

Je dédie ce travail à MES CHERS PARENTS

Aucune dédicace ne serait exprimer mon respect, mon amour éternel et ma considération pour les sacrifices que vous avez consenti pour mon instruction.

Je vous remercie pour tout le soutien et l'amour que vous portez depuis mon enfance et j'espère que votre bénédiction m'accompagne toujours.

Que ce travail soit l'exaucement de vos vœux tant formulés, le fruit de vos innombrables sacrifices.

Puisse Dieu, le Très Haut, vous accorder santé, bonheur et longue vie.

A mes frères et mes soeurs

Auprès de quels j'ai trouvé la force et le courage de continuer mes études

A toute ma famille surtout Mes Grands Parents

Qui ont accompagné mes joies et mes incertitudes tout au long de ma formation.

Veillez trouver dans ce travail l'expression de mon respect le plus profond et mon affection la plus sincère.

Tous mes professeurs

Qui ont su nous transmettre leur savoir avec gentillesse et compétence

A tous mes Amies

Pour tous les moments agréables que nous avons passés ensemble.

A tous ceux qui nous sont chers

Merci pour votre Amour, Patience, Soutien et encouragement

Remerciements

« Je remercie tout d'abord, sans fin, notre Dieu ALLAH pour ses innombrables bienfaits. »

Il m'est agréable de s'acquitter d'une dette de reconnaissance auprès de toutes les personnes, dont l'intervention au cours de ce projet, a favorisé son aboutissement.

Je tiens à exprimer à travers ce document ma profonde gratitude au corps professoral de la FSTF , pour les bases techniques et les connaissances théoriques qui nous ont été inculquées au cours de notre formation ,ce qui nous a permis d'avoir une approche beaucoup plus raffinée lors de notre travail de fin d'étude, au premier rang Mr. MISBAHI KHALID qui a bien voulu encadrer ce travail, pour son encadrement précieux et ses conseils constructifs, qu'il trouve dans ce travail le modeste témoignage de ma haute considération et ma sincère reconnaissance.

Mes remerciements vont également à Mr HAFID ZOUHAIR, Responsable Technique du laboratoire d'analyses chimique DIM/GM/LAC, parain du projet, pour ses conseils, la confiance qu'il m'a accordée et l'intérêt particulier qu'il a porté à ce travail malgré ses préoccupations.

Je témoigne ma grande gratitude aux professeurs Ouafae Sqalli et Abdelouahed Bouayad pour m'avoir honoré par leur acceptation d'examiner et de juger mon travail.

Encore je tiens à remercier vivement tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce projet qu'ils trouvent ici l'expression de ma totale reconnaissance.

En final, je n'omettrai point de mentionner, qu'au-delà de toutes les considérations et contraintes, ce stage de fin d'étude fut pour moi un champ riche en expérience et un début de chemin pour un métier prometteur

Liste des abréviations

BPL: Bonne phosphate of lime
DO : Densité Optique
EMA : Ecart Maximal Acceptable
OCP : Office Chérifien de Phosphate
LQ : Limite de Quantification
BCR : Phosphate américain certifié
EC : échantillon de contrôle
Technicon : auto-analyseur
MR : matériel de référence
MRC : matériel de référence certifié
ISO : Organisation Internationale de Standardisation
AFNOR : Agence Française de Normalisation
CFA : Analyse Flux Continu
SHT : Super haute teneur
THT : Très haute teneur
HT : Haute teneur normale
HTM : Haute teneur moyenne
MT : Moyenne teneur
BT : Basse teneur
EIL : Echantillon inter laboratoire
DIM : Développement industriel mine
LAC : Laboratoire d'analyses chimiques

Liste des tableaux

Tableau 1: : La norme iso 17025 : Une structure en deux parties, Management et Technique-----	4
Tableau 2:la fiche technique de l'Office Chérifien des Phosphates : -----	7
Tableau 3: Historique du groupe OCP-----	9
Tableau 4:Réalisations du groupe OCP en 2013.-----	13
Tableau 5:Propriétés de phosphore-----	16
Tableau 6:Méthodes des analyses instrumentales et classiques établies au laboratoire. -----	20
Tableau 7:Plan d'expérience pour l'évaluation de la reproductibilité-----	32
Tableau 8:plan d'expérience d'étalonnage-----	34
Tableau 9:tableau d'adéquation -----	36
Tableau 10:modèle de présentation des résultats -----	37
Tableau 11:plan d'expérience d'étude de rendement -----	38
Tableau 12:résultat de plan d'expérience de rendement -----	39
Tableau 13:La terminologie relative aux paramètres d'exactitude -----	42
Tableau 14: organisation des essais (6 niveaux, pendant 5 jours). -----	44
Tableau 15:Tableau des résultats pour un ajout de 16% de BPL -----	46
Tableau 16:Tableaux des résultats pour un ajout de 10 % de BPL -----	47
Tableau 17:Estimation des paramètres d'exactitude pour les deux échantillons -----	47
Tableau 18: Organisation des essais pour le niveau bas -----	48
Tableau 19:Organisation des essais pour le niveau moyen. -----	49
Tableau 20:Organisation des essais pour le niveau haut.-----	49
Tableau 21:Estimation des paramètres d'exactitude de la méthode pour les trois niveaux.-----	50
Tableau 22:Interprétation des paramètres d'exactitude de la méthode pour les trois niveaux et conclusion-----	50

Liste des figures

Figure 1: processus de l'accréditation	6
Figure 2:Organigramme du groupe office chérifien de phosphate	11
Figure 3:L'auto-analyseur (Technicon)	24

Table des matières

<i>Résumé</i>	<i>I.</i>
<i>Abstract</i>	<i>II.</i>
<i>Dédicaces</i>	<i>III.</i>
<i>Remerciements</i>	<i>IV.</i>
<i>Liste des abréviations</i>	<i>V.</i>
<i>Liste des tableaux</i>	<i>VI.</i>
<i>Liste des figures</i>	<i>VII.</i>
<i>Introduction Générale</i> :	<i>1</i>
<i>Partie I. Bibliographie</i>	<i>2</i>
<i>Chapitre 1 : Concept de la qualité</i>	<i>2</i>
1 <i>Définition de la qualité</i> :.....	<i>2</i>
2 <i>Normes relatives à l'assurance qualité</i>	<i>3</i>
3 <i>ISO 17025 : Exigences générales concernant la compétence des laboratoires d'étalonnages et d'essais</i> :	<i>4</i>
4 <i>Accréditation</i> :.....	<i>5</i>
<i>Partie II : Organisme d'accueil</i>	<i>7</i>
<i>Chapitre 1 : présentation de l'établissement d'accueil (OCP)</i>	<i>7</i>
1 <i>Historique</i> :	<i>8</i>
2 <i>Direction de production du site Khouribga (INK)</i> :.....	<i>14</i>
<i>Chapitre II : le phosphore et le phosphate</i>	<i>15</i>
1 <i>Généralités sur le phosphate et le phosphore</i> :	<i>15</i>
2 <i>Caractéristiques générales des phosphates</i> :	<i>17</i>
3 <i>Présentation du laboratoire des analyses chimiques DIM/GM/LAC</i> :	<i>19</i>
<i>Partie III : Etude expérimentale</i>	<i>21</i>
<i>Chapitre1 : Dosage du BPL par Auto-Analyseur</i> :.....	<i>21</i>
<i>Chapitre2 : Validation d'une méthode analytique</i>	<i>26</i>
1 <i>Objectif</i>	<i>26</i>
2 <i>Les critères de la validation</i>	<i>27</i>
3 <i>Notion statistique</i>	<i>27</i>
4 <i>Validation de la méthode d'analyse selon NF T90-210</i> :.....	<i>29</i>
5 <i>Méthodologie de validation des essais</i>	<i>29</i>
6 <i>Étalonnage de la méthode d'analyse</i>	<i>33</i>
7 <i>Détermination des Limites de Détection et de Quantification présumées</i>	<i>36</i>
8 <i>Etude des rendements</i>	<i>37</i>
9 <i>Evaluation de l'exactitude</i>	<i>40</i>

<i>Chapitre 3</i> :.....	44
<i>Résultats et discussion</i>	44
<i>1 Plans</i>	44
<i>Interprétation</i> :	51
<i>2 Discussion</i>	52
<i>Conclusion</i>	53
<i>Annexes</i>	
<i>Bibliographiques et webographie</i>	

Introduction Générale :

Dans le cadre du Master Sciences et Techniques intitulé Génie des procédés et des matériaux à la FST-Fès de l'Université Sidi Mohammed ben Abdellah, un stage conventionné de quatre 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 que le traitement des résultats par une étude statistique, utilisée 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.

Ce rapport comporte trois parties :

- Une présentation générale du groupe OCP,
- Une étude bibliographique qui traite des généralités sur le phosphate, des notions statistiques, et des principes de bases de validation des méthodes d'analyses.
- Une partie expérimentale dans laquelle les performances de la méthode seront présentées.

Partie I. Bibliographie

Chapitre 1 : Concept de la qualité

Introduction :

Dans un environnement économique et concurrentiel tendu, l'offre est souvent bien supérieure à la demande et les clients plus difficiles à convaincre. L'entreprise qui veut rester compétitive doit plus que jamais identifier clairement les besoins de ses clients et réussir à y répondre parfaitement parce que, faire vivre et développer une entreprise, passe obligatoirement par la recherche de la satisfaction de ses clients.

Pour y parvenir, une organisation et un fonctionnement efficaces sont indispensables. Difficile en effet d'être compétitif avec des dysfonctionnements internes qui se succèdent, des procédures mal appliquées, des contrôles peu sûrs, une organisation inadaptée, des problèmes fournisseurs, ou encore un pilotage hésitant ... Le management de la qualité est donc essentiel au succès durable de l'entreprise.

Pour un laboratoire, comme pour toute entreprise, "faire de la qualité" permet de gagner de l'argent. A l'inverse la non-qualité en coûte. En effet, il s'avère généralement plus coûteux de corriger les défauts ou les erreurs que de bien faire du premier coup. En outre, le coût de la non-qualité est d'autant plus important qu'elle est détectée tardivement (perte de matière première, retouche, rebus, retard, frais de transport, frais administratifs, perte de clients, dégradation de l'image de marque ...). Les coûts de non qualité (CNQ) représentent en moyenne entre 7% et 15% du chiffre d'affaires.

Le traitement de cette partie du rapport exige tout d'abord de rappeler certaines définitions relatives au concept qualité.

1 Définition de la qualité :

La norme ISO 9000 : 2005 définit la qualité comme « L'aptitude d'un ensemble de caractéristiques intrinsèques à satisfaire des exigences ». Les exigences étant « Des besoins ou attentes formulées, habituellement implicites mais parfois explicites, ou imposées ». La qualité c'est une somme pondérée de caractéristiques conduisant à un optimum de satisfaction des clients. Le but de la qualité est de fournir une offre adaptée aux clients avec des processus maîtrisés tout en assurant l'amélioration de l'entreprise sans dépasser les coûts prévus à cet effet.

Dans la pratique, la qualité se décline sous deux formes :

La qualité externe : Est lorsqu'un produit ou service répond parfaitement aux besoins et attentes des clients. Au quotidien, de nombreuses entreprises perdent des parts de marchés, car elles ne parviennent pas à répondre efficacement aux exigences des clients.

La qualité interne : Est la maîtrise et l'amélioration du fonctionnement de l'entreprise. Les bénéficiaires en sont la direction, le personnel de l'entreprise, les actionnaires ... et bien sûr les clients. Difficile de faire de la qualité externe sans qualité interne.

Le contrôle de qualité a pour objectifs :

- Améliorer de la sensibilité et de la spécificité des méthodes analytiques utilisées au laboratoire ;
- Détecter les variations des résultats pour le même échantillon et identifier la source de cette variation pour améliorer les performances à travers le choix des équipements, des méthodes et de la personne convenable ;
- Harmoniser les techniques utilisées dans les laboratoires ;
- comparer les résultats entre laboratoires opérants dans le même domaine ;
- Réduire les analyses de confirmation et les coûts ;

Il est à noter que les procédures du contrôle qualité ont trait à ce qui garantit la qualité des échantillons spécifiques ou des lots d'échantillons et comprennent :

- Analyses des matériaux de référence/ des étalons de mesures ;
- Analyses des échantillons en aveugle ;
- Utilisation d'échantillons pour le contrôle qualité et de graphiques de contrôle ;
- Analyses des blancs ;
- Analyses des échantillons dopés ;

2 Normes relatives à l'assurance qualité

2.1 L'Organisation internationale de normalisation:

L'Organisation internationale de normalisation OIN; également désignée sous son acronyme anglais ISO, est un organisme de normalisation international composé de représentants d'organisations nationales de normalisation de 164 pays (selon le principe d'un membre par pays). Cette organisation créée en 1947 a pour but de réunir des experts qui mettent en commun leurs connaissances pour élaborer des normes internationales, dans les domaines industriels et commerciaux appelées normes ISO, d'application volontaire, fondées sur le consensus, pertinentes pour le marché, soutenant l'innovation et apportant des solutions aux enjeux mondiaux. Elles sont utiles aux organisations industrielles et économiques de tout type, aux gouvernements, aux instances de réglementation, aux dirigeants de l'économie, aux professionnels de l'évaluation de la conformité, aux fournisseurs et acheteurs de produits et de services, dans les secteurs tant public que privé et, en fin de compte, elles servent les intérêts du public en général lorsque celui-ci agit en qualité de consommateur et utilisateur.

Le secrétariat central de l'ISO est situé à Genève, en Suisse. Il assure aux membres de l'ISO le soutien administratif et technique, coordonne le programme décentralisé d'élaboration des normes et procède à leur publication.

3 ISO 17025 : Exigences générales concernant la compétence des laboratoires d'étalonnages et d'essais :

Le 12 mai 2005, l'ISO a publié une version actualisée de la norme ISO/CEI 17025, intitulée: «Exigences générales concernant la compétence des laboratoires d'étalonnages et d'essais» (Norme ISO/CEI 17025, 2005). L'ISO/CEI 17025:2005 établit les exigences générales de compétence pour effectuer des essais et/ou des étalonnages, y compris l'échantillonnage. Elle couvre les essais et les étalonnages effectués au moyen de méthodes normalisées, ou non et de méthodes élaborées par les laboratoires. Elle est applicable à toutes les organisations qui procèdent à des essais et/ou des étalonnages. Par exemple, des laboratoires de première, deuxième et tierce parties, ainsi que des laboratoires où les essais et/ou les étalonnages font partie du contrôle et de la certification de produits. L'ISO/CEI 17025:2005 est applicable à tous les laboratoires, quels que soient leurs effectifs, l'étendue du domaine de leurs activités d'essai et/ou d'étalonnage. Lorsqu'un laboratoire ne procède pas à une ou plusieurs des activités traitées dans la présente Norme internationale, telles que l'échantillonnage et la conception/développement de méthodes nouvelles, les prescriptions des chapitres concernés ne s'appliquent pas.

Objectifs de la norme :

L'ISO 17025 a comme objectifs :

- Etablir les prescriptions générales permettant de reconnaître un laboratoire d'essai ou d'étalonnage comme compétent et fiable, afin de faciliter son accréditation, d'établir la confiance entre les laboratoires et de favoriser les échanges internationaux d'informations et d'expériences.
- Accentuer l'harmonisation des normes et des procédures au niveau international.

L'application de cette norme devrait donc faciliter :

- L'acceptation des résultats d'essai et d'étalonnage d'un pays à l'autre ;
- La collaboration entre les laboratoires et autres organismes ;
 - L'échange d'information et d'expérience ;
 - L'harmonisation des normes et des procédures.

3.1 Démarche ISO 17025 :

ISO 17025 est un standard international destiné aux laboratoires de test et les laboratoires de calibration. Tous ces laboratoires cherchent à s'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.

3.2 Requis de l'accréditation ISO 17025 :

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

Tableau 1: : La norme iso 17025 : Une structure en deux parties, Management et Technique

Partie qui intègre les exigences relatives au management du laboratoire. Cette partie est souvent appelée "partie qualité".	Partie "Exigences techniques" qui correspond au coeur du métier.
La 4ème close de l'ISO 17025 : Exigences relatives au management.	La 5ème close de l'ISO 17025 : Exigences techniques.
4.1 Organisation	5.1 Généralités
4.2 Système de management	5.2 Personnel
4.3 Maîtrise de la documentation	5.3 Installations et conditions ambiantes
4.4 Revue des demandes, appels d'offres et contrat	5.4 Méthodes d'essai et d'étalonnage et validation des méthodes
4.5 Sous-traitance des essais et des étalonnages	5.5 Équipement
4.6 Achats de services et de fournitures	5.6 Traçabilité du mesurage
4.7 Services au client	5.7 Échantillonnage
4.8 Réclamations	5.8 Manutention des objets d'essai et d'étalonnage
4.9 Maîtrise des travaux d'essai et/ou d'étalonnage non conformes	5.9 Assurer la qualité des résultats d'essai et d'étalonnage
4.10 Amélioration	5.10 Rapport sur les résultats.
4.11 Actions correctives	
4.12 Actions préventives	
4.13 Maîtrise des enregistrements	
4.14 Audits internes	
4.15 Revues de direction	

4 *Accréditation :*

4.1 *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.

4.1.1 *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.

4.1.2 *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.

4.1.3 *Processus d'Accréditation :*

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

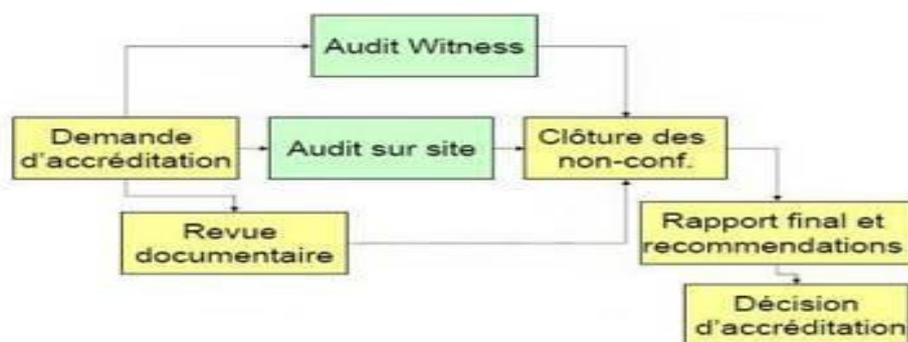


Figure 1: processus de l'accréditation

Partie II : Organisme d'accueil

Chapitre 1 : présentation de l'établissement d'accueil (OCP)

Introduction :

Il y a plus de 70 millions d'années, se constituaient, sous les terres du Royaume du Maroc, les plus grandes réserves mondiales de phosphates. Plus proche de nous, en 1920, le groupe Office Chérifien des Phosphates OCP entreprenait ses premières extractions de minerai. Près d'un siècle plus tard, il devient un leader mondial de l'exportation de produits phosphatés et détient 28% du marché des phosphates de sous toutes ses formes.

Présent dans cinq zones géographiques du pays, les activités menées par l'OCP sont subdivisées en deux types majeurs :

- Activité minière : Qui consiste en l'extraction du phosphate des réserves phosphatées situées essentiellement à Khouribga, Ben guérir /Yousoufia et Boucraâ/Laâyoune;
- Activité de transformation chimique : Safi et Jorf Lasfar où les engrais sont granulés et l'acide phosphorique ainsi que d'autres produits chimiques sont produits.

Tableau 2: la fiche technique de l'Office Chérifien des Phosphates :

Création	7 août 1920
Forme juridique	société anonyme
Siège social	2, rue Al Abtal, Hay Erraha Casablanca (Maroc)
Direction	Mostafa Terrab (PDG)
Activité	Mines
Produits	Phosphate - Engrais
Effectif	18 000 dont 6 % ingénieurs et équivalents
Site web	www.ocpgroup.ma
Dette	3,5 billions US\$ (2015)
Chiffre d'affaires	4,7 milliards d'euros (2015)

1 Historique :

L'Office Chérifien des Phosphates fut créé le 7 août 1920 par le dahir qui réservera à l'état tous les droits de recherche et d'exploitation du phosphate, ainsi que le monopole des ventes de ce minerai sur le marché. L'exploitation effective du minerai ne fut entreprise qu'en 1921 dans la région d'Oued Zem. Dès cette période, l'OCP a connu une très vive expansion sans relâche grâce à la qualité du minerai extrait et à l'appréhension des pays demandeurs.

Malheureusement, cette expansion fut interrompue brusquement à cause de la chute des prix sur le marché mondiale, ce qui conduira l'état ainsi que l'OCP à revoir leur qualité jusqu'à ce temps basé sur les entrées en devises issues en vue d'éviter d'autres crises.

L'OCP a commencé une très large industrialisation avec son activité et a créé des usines pour les dérivées du phosphates (acide phosphorique, fertilisants, etc.), ce qui constituera le noyau du groupe OCP. Cependant, ces dernières années, l'activité a repris grâce au dynamisme que connaît le groupe actuellement, et au développement du partenariat avec les pays importateurs manifestes en créant des entreprises mixtes, et comme cité avant, grâce à la diversification de l'activité pour passer de l'extraction pure et simple du pays et au faible coût d'exploitation

L'Office Chérifien des Phosphates à sa création, depuis 1975, a évolué sur le plan juridique, pour devenir en 2008 une société anonyme dénommée «OCP S.A ».

Tableau 3: Historique du groupe OCP

. Période	Evénements marquants
1920	Création de l'Office Chérifien des Phosphates
1924 – 1960	<p>1921 : Début de l'extraction souterraine du phosphate dans la zone de Khouribga ;</p> <p>Première expédition depuis le port phosphatier de Casablanca.</p> <p>1932 : Début de l'extraction souterraine du phosphate dans la zone de Youssoufia.</p> <p>1934 : Descenderie recette I de Youssoufia.</p> <p>1942 : Séchage des phosphates dans des fours au charbon à Youssoufia et création d'une unité de calcination dans le même site.</p> <p>1951 : L'ère de l'extraction à ciel ouvert. Mine de Sidi Daoui dans la région de Khouribga.</p>
1961 – 1970	<p>1965 : Création de la société Maroc Chimie ;</p> <p>L'extension de l'extraction à ciel ouvert à Merah Lahrach ;</p> <p>Inauguration de l'usine chimique de Safi par Feu SM le Roi Hassan II.</p>
1971 – 1990	<p>1973 : Création de Maroc Phosphore.</p> <p>1976 : Lancement du 1er centre de Recherche & Développement d'OCP, le Cerphos.</p> <p>1980 : Lancement de la mine de Benguerir.</p> <p>1981 : Démarrage de Maroc Phosphore I et II à Safi.</p> <p>1982 : Inauguration par Feu SM le Roi Hassan II de l'usine de séchage à Oued Zem.</p> <p>1984 : Lancement de la plateforme de Jorf Lasfar.</p>
1991 – 2005	<p>1998 : Démarrage de la production d'acide phosphorique purifiée à Emaphos sur le site de Jorf Lasfar.</p>

	<p>1996 – 2004 : Création de plusieurs Joint-Ventures : Indo Maroc Phosphore (IMACID), Zuari Maroc Phosphates (ZMPL), Euro Maroc Phosphore (EMAPHOS), Pakistan Maroc Phosphore (PAKPHOS).</p> <p>2000 : Mise en marche de l’usine lavage-flottation à Khouribga.</p>
2006 - 2010	<p>2006 : Démarrage de la nouvelle ligne DAP 850 000 T/an à Jorf Lasfar.</p> <p>2008 : OCP devient une Société Anonyme.</p> <p>Inauguration par SM le Roi Mohammed VI de l’usine Pakistan Maroc Phosphore.</p> <p>2009 : Démarrage de Bunge Maroc Phosphore.</p> <p>2010 : Partenariat avec Jacobs Engineering Inc. Et création de JESA, lancement de 4 unités de production d’engrais à Jorf Lasfar.</p> <p>2010-2011 : Ouverture de 2 bureaux de représentation au Brésil et en Argentine.</p> <p>Démarrage de plusieurs unités industrielles (Laverie Merah Lahrech, STEP...)</p>
2011 – 2014	<p>2011 : Lancement d’une unité de dessalement d’eau de mer à Jorf Lasfar.</p> <p>2014 : Démarrage programmé du projet Slurry Pipeline sur l’axe Khouribga-Jorf Lasfar sur une longueur de 235 km.</p>
2016	<p>Lancement de deux projets industriels de l’OCP à Jorf Lasfer : une usine de production d’engrais et de la première phase d’une usine de dessalement d’eau de mer.</p>

1.1 Statut juridique du groupe :

Au-delà du long processus de changement de statut juridique de l’OCP, ayant abouti à sa transformation en société anonyme (SA), effective depuis janvier 2008, l’Etat reste l’unique actionnaire de l’Office, avec une éventualité de voir arriver quelques entreprises publiques, notamment ses bras financiers. Il gardera le contrôle absolu sur l’OCP SA, dont il a

intégralement souscrit le capital initial. D'ailleurs, quelle que soit sa part du capital, comme le précise le législateur dans son article 3 du projet de transformation, «l'Etat conserve le droit de vote majoritaire au sein des organes délibérants de l'entreprise». (www.leconomiste.com).

Comme toute les entreprise privé, l'OCP établi son bilan, son compte d'exploitation ses prix de revient, et il est soumis au plan fiscal et à toutes les obligations. Le directeur générale du groupe est nommé par DAHIR et le conseil Administratif est présidé par le directeur général (D.G).

1.2 Organisation du Groupe :

Mostafa Terrab est à la tête du Groupe. L'OCP compte près de 20.000 collaborateurs qui sont implantés principalement au Maroc sur 4 sites miniers et 2 complexes chimiques (Situés dans 3 zones géographiques différentes: Zone Ouled Abdoune, zone Gantour, zone Boucrâa), ainsi que sur d'autres sites internationaux. L'Office détient plusieurs filiales à l'intérieur et à l'extérieur du Maroc. En 2014, son chiffre d'affaires (CA) s'élevait à 41,4 milliards de dirhams. (www.agrimaroc.ma).

Afin de mieux présenter l'organisation structurelle du groupe, un organigramme a été élaboré. Au sommet de l'organigramme du groupe on trouve la Direction Générale à Casablanca qui décide de la politique générale du groupe, viennent ensuite aux niveaux inférieurs, les directions par spécialité : Ces directions regroupent plusieurs divisions chacune allouée à un objectif et une tâche bien déterminée.

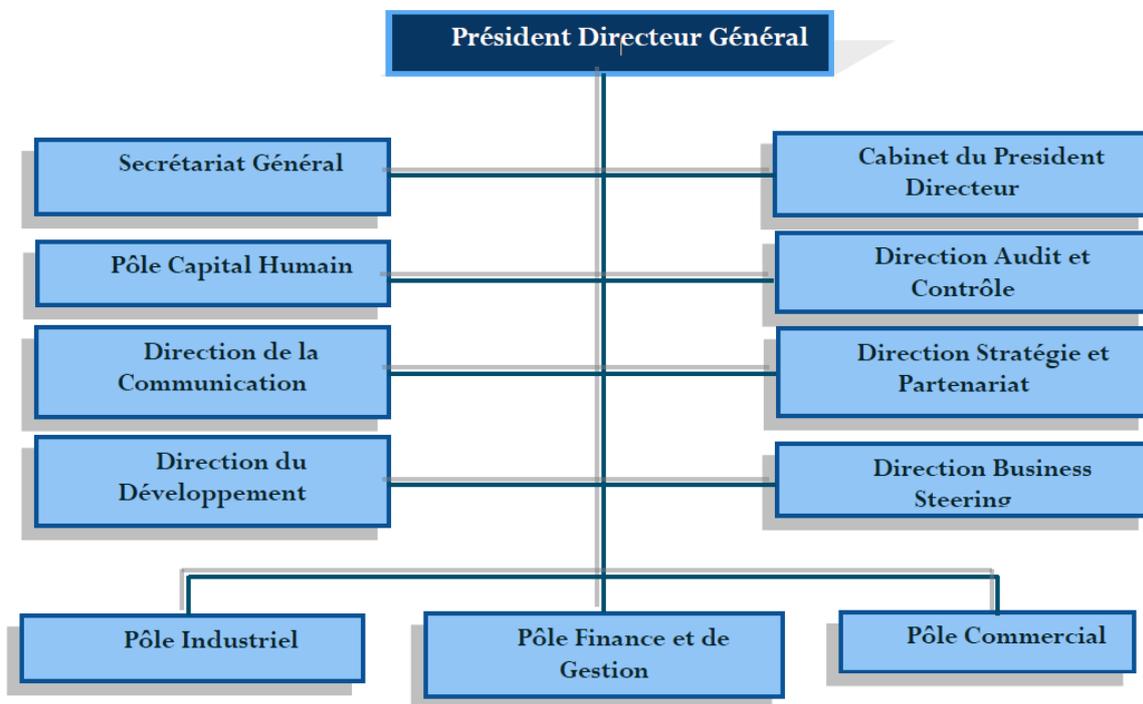


Figure 2: Organigramme du groupe office chérifien de phosphate

✓ Rôle et Activités de l'OCP :

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

- EXTRACTION : c'est la première opération qui se fait en découvert (ciel ouvert).
- SOUTERRAIN : elle consiste à enlever le phosphate de la terre suivant quatre cycles : forage, sautage, décapage, défruitage.

- La forasson : consiste à forer des trous dans lesquels on met de l'explosif pour fragmenter le terrain dans le but de faciliter le décapage.

- Le sautage : permet de casser la couche de calcaire à l'aide d'explosifs.

- Le décapage : consiste à enlever la couche de la terre morte et du calcaire qu'on vient de casser.

- Le défruitage : il s'agit de prendre le fruit qui n'est que le phosphate.

Les couches minces sont aménagées par les bulles puis chargées par des chargeuses, tandis que, les couches épaisses sont chargées par des pelles ou des draglines.

Ensuite on transporte le phosphate à l'aide d'énormes camions et des bandes transporteuses (convoyeurs) vers des sections où il est criblé, lavé, séché et traité puis stocké.

- TRAITEMENT : cette opération est nécessaire en vue de purifier le phosphate de tout résidu et d'améliorer sa qualité minière.

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

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

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

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

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

Tableau 4 : Les différentes qualités retenues en fonction du pourcentage en BPL.

Qualité source	Signification	%BPL
SHT	Super Haute Teneur	BPL>75
THT	Très Haute Teneur	73<BPL<75
HTN	Haute Teneur Normale	71,5<BPL<73
HTM	Haute Teneur Moyenne	69,5<BPL<71,5
MT	Moyenne Teneur	68<BPL<69,5
BTR	Basse Teneur Riche	65<BPL<68

BTN	Basse Teneur Normale	63<BPL<65
BTP	Basse Teneur Pauvre	61<BPL<63
TBT	Très Basse Teneur	59<BPL<61

- **TRANSPORT** : Le transport du phosphate se fait à l'aide de camions et de bandes transporteuses vers les sections de traitement. Une fois le phosphate traité, il est envoyé par voies ferrées vers les ports de casa, Safi, El-Jadida, pour son exportation vers différents pays.
- **VENTE** : le phosphate extrait est traité en grande partie dans des usines chimiques avant d'être exporté avec le reste en état brut vers de nombreux clients.
- **PRODUCTION ET RESERVES** : L'Office joue un rôle économique et social important au Maroc. En 2010, les phosphates et ses dérivés représentaient près d'un quart des exportations du pays et approximativement 3,5% du PIB. En effet, le phosphate brut extrait du sous-sol marocain est exporté tel quel ou livré aux industries chimiques du groupe à Jorf Lasfar ou à Safi pour être transformé en produits dérivés commercialisables. Les réserves du Maroc sont estimées à 51,8 milliards de tonnes, ce qui représente 75% des réserves mondiales. Aujourd'hui, la production annuelle de l'OCP dépasse une trentaine de millions de tonnes, il est classé comme étant :

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

- Le troisième producteur mondial du phosphate après les états unis et l'ex-URSS.

Le tableau suivant illustre les réalisations du groupe en 2013:

Tableau 4: Réalisations du groupe OCP en 2013.

	Roche	Acide phosphorique	Engrais phosphatés (DAP, MAP, spécialités chimiques)
Capacités	32.2 Mt*	4.7 Mt P ₂ O ₅ *	7.4 Mt*
Productions	26.4 Mt*	4.4 Mt P ₂ O ₅ *	4.8 Mt*
Exports	8.6 Mt*	2.0 Mt P ₂ O ₅ *	4.3 Mt*
Parts de marché mondiales	33% **	47 % **	19% **

*Chiffres 2013 ** OCP & IFA 2013

- **UTILISATION** :

L'utilisation principale du phosphate réside essentiellement dans la fabrication industrielle d'engrais phosphatés (90%), une grande partie est destinée à la fabrication de l'acide

phosphorique, le reste est utilisé dans d'autres industries chimiques telles que la production de matière plastique, les insecticides, les allumettes, les explosifs et les produits pharmaceutiques.

1.3 Applications des phosphates :

1.3.1 Production des engrais.

Les engrais phosphatés sont fabriqués à partir des roches phosphatées qui sont extraites de la terre. Le phosphore présent dans ces roches n'est pas disponible pour les plantes surtout dans les sols basiques comme c'est le cas de la majorité des sols Marocains. Pour rendre le phosphore soluble, ces roches sont attaquées avec l'acide sulfurique pour produire de l'acide phosphorique. Les processus de fabrication aboutissent aux superphosphates simples ou triples qui sont utilisés directement comme engrais phosphatés. Ils sont aussi utilisés en combinaison avec d'autres sources d'azote ou de potassium pour fabriquer des engrais composés .[1]

1.3.2 Production d'acide phosphorique.

Produit intermédiaire entre le minerai et les engrais, l'acide phosphorique H_3PO_4 est un acide minéral obtenu par traitement des roches phosphatées, soit par voie thermique ou par voie humide. Cette dernière est la plus répandue, elle consiste à attaquer des phosphates naturels par un acide fort (en général acide sulfurique, mais acide nitrique ou chlorhydrique peuvent également être utilisés) ; [2]

L'acide phosphorique est utilisé dans la fabrication des détergents, le traitement de l'eau et comme supplément alimentaire.

2 Direction de production du site Khouribga (INK):

L'organisation de l'OCP est divisée en deux grands axes : Un axe sud (Ben guérir – Safi) et un axe nord (Khouribga – El Jadida) où notre travail a été basé. Khouribga est la capitale mondiale de l'excitation des phosphates.

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

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

Ce site (INK) est organisé selon l'organigramme présenté en annexe 2.

Chapitre II : le phosphore et le phosphate

Historique :

Le phosphore a été découvert en 1669 dans l'urine humaine par Henning Brand, un alchimiste allemand également à la recherche de la pierre philosophale. Il a isolé cet élément en traitant une grande quantité d'urine par évaporations et distillations successives. Enfin par chauffage prolongé, il a constaté la présence d'une matière solide déposée sur les parois de ses cornues. Ce dépôt présentait la caractéristique d'émettre une lumière blanchâtre dans le noir en présence d'air (d'où le nom de phosphore : du grec phos, lumière et phoros, celui qui porte). Vers 1690, l'anglais Robert Boyle a amélioré le procédé. Il est maintenant extrait de roches ayant un fort contenu en phosphates. Ces roches existent partout dans le monde et le phosphore représente quantitativement le onzième élément parmi les constituants de la croûte terrestre.

En 1769, Scheele montra que le phosphore est un constituant de l'os et dès l'année suivante, il mit au point un procédé de préparation.

A partir de la fin du XVIII^{ème} siècle, le phosphore joua un rôle essentiel dans le développement de l'industrie et de l'agriculture. Dans le même temps, l'importance du phosphore s'affirme dans les phénomènes de la vie.

1 Généralités sur le phosphate et le phosphore :

L'élément phosphore participe aux substances les plus indispensables des organismes vivants. On le trouve en particulier dans les acides désoxyribonucléiques (ADN) constituants des noyaux cellulaires ; il existe en outre dans la plupart des parties constituantes du règne animal et végétal. Il se trouve également emmagasiné sous différentes formes dans la croûte terrestre avec une grande abondance (1Kg de phosphore /tonne). Ceci lui donne la 12^{ème} place dans la liste des éléments classés par abondance décroissante, précédant ainsi des éléments tels que le carbone (14^{ème}), le soufre (15^{ème}) ou l'azote (17^{ème}).

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 existent 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 peut être associé à d'autres éléments et constitués, de ce fait, des roches très variés. Certaines sont aussi dures que le calcaire dur ou silice tandis que d'autres sont tendres ; certaines sont d'aspect sableux ou gréseux, d'autres sont argileux.

Les colorations sont également très diverses : les unes foncées, presque noires, les autres claires

Plus ou moins colorées en ocre, en rose etc. Ceci fait que des identifications sont faciles ; il en a été souvent commis au cours de reconnaissances géologiques.

Le phosphate marocain est un gisement sédimentaire d'origines marines constituées par des couches généralement peu inclinées sur l'horizontale et dont l'épaisseur est de quelques mètres. Les minerais bruts ont des teneurs assez variables, allant de 28% environ à 36% de P₂O₅.

La fluoroapatite est définie par la formule chimique : Ca₃(PO₄)₂ CaF₂. Elle est composée de deux principales familles :

- Les éléments majeurs : P₂O₅, SiO₂, CaO, F, SO₃, CO₂.
- Les éléments de traces : NaO, K₂O, Cd, Mg, Fe, Cl, Al.

1.1 Généralités sur Le phosphore :

Le phosphore est l'élément chimique de numéro atomique 15, de symbole P c'est un membre du groupe des Pnictogènes. Le phosphore est le deuxième minéral le plus abondant dans le corps humain. Il constitue une composante importante des os et des dents. En fait, 85% du phosphore présent dans le corps humain se retrouve dans les os les dents. Dans l'organisme, on le retrouve sous forme de phosphates. Le tableau 6 représente les propriétés physico-chimiques de cet élément:

Tableau 5: Propriétés de phosphore

Symbole	P
Numéro atomique	15
Masse atomique	30,9738 u
Isotopes les plus stables	³¹ P stable avec 16 <u>neutrons</u> (100 %)
Série	non-métal
Groupe, période, bloc	15, 3, p
Densité	1,82 (blanc), 2,16 (rouge), entre 2,25 et 2,69 (noir)
Point de fusion	44,15 °C (blanc)
Point d'ébullition	280,5 °C

1.2 Minerais phosphates :

Ressources naturelles :

Le minerai commercial typique de phosphore est un concentré calcio-phosphaté avec environ 35 à 38% de P_2O_5 et 3 à 4% de fluor, les principales impuretés étant :

- la silice, généralement sous la forme de grains de quartz ;
- les argiles ;
- les phosphates d'aluminium ;
- les oxydes et les hydroxydes de fer.

Les éléments accessoires les plus communs sont les terres rares (quelquefois en teneurs significatives), U, Sr, Ba, Mg et Zn. Les sources naturelles de phosphore pour l'industrie des engrais sont au nombre de trois :

Les phosphorites (85% des roches phosphatées connues): roches d'origine sédimentaire (habituellement sédiments marins stratifiés) et méta sédimentaire, avec des teneurs élevées en minéraux du groupe de l'apatite ;

Les roches phosphatées d'origine ignée : les apatites des carbonatites sont les plus communes

Les phosphates aluminés : de grande complexité chimique et minéralogique et de basses teneurs en phosphore (d'où limitation de leur utilisation) ;

Les accumulations phosphatées biogéniques : guano, variété de phosphorite de composition complexe.

Ces roches présentent toutes des pourcentages significatifs des minéraux du groupe de l'apatite mais rarement en concentration suffisamment élevée pour permettre leur utilisation directe.

2 Caractéristiques générales des phosphates :

Les principales caractéristiques des phosphates naturels sont la nature et la taille dominantes de leur fraction phosphatée principale et de leur fraction phosphatée subordonnée éventuelle, la nature et les proportions relatives de l'exogangue et de l'endogangue.

D'autre part, les caractéristiques minéralogiques, morphologiques et pétrographiques, de ces minerais, ainsi que la compréhension des règles de répartition des différents constituants à travers les gisements, sont des appuis très précieux dans ce domaine.

2.1 *Caractéristiques minéralogiques*

Les phosphates naturels comportent une variabilité texturale et structurale liées à leurs origines. Ils comprennent plus de 200 espèces minéralogiques. Le phosphore se trouve combiné sous différentes espèces minéralogiques dont la plus répandue, est la fluorapatite carbonatée cristallisée dans le système hexagonal. Cette apatite se trouve plus ou moins substituée et/ou associée à de multiples composés minéraux et organiques qui forment la gangue.

2.1.1 *Les minéraux de la gangue*

La gangue peut être soit extérieure aux grains phosphatés (exogangue), soit incluse dans les grains (endogangue). La taille, la nature, et la quantité de la gangue influent fortement les propriétés de l'apatite phosphatée.

2.1.2 Les apatites

Les apatites sont des composés qui appartiennent au système hexagonal et sont caractérisées par la formule générale $Me_5(XO_4)_3Y_2$, dans laquelle Me (métal bivalent) représente un ou plusieurs cations (Ca, Ba, Ln,...) ; XO_4 : PO_4 et/ou d'autres groupements anioniques (AsO_4 , MnO_4 ,...) ; Y (anion monovalent) : un ou plusieurs anions (OH, Cl, F,...).

2.2 Caractéristiques morphologiques

La fraction non phosphatée de la roche se répartit entre une endogangue incluse dans les éléments figurés phosphatés et une exogangue qui leur est extérieure. Cette distinction est importante en géologie minière car dans le traitement des minerais de phosphate, l'endogangue est évidemment plus difficile à éliminer que l'exogangue (exemple : pelphospharénite à endogangue pyriteuse et exogangue d'argile riche en matières organiques) .

2.3 Caractéristiques pétrographiques

Les roches peuvent être plus au moins métamorphosés remaniés, altérées ou lessivées.

Les phosphates se trouvent sous différentes formes géométriques et se divisent en trois types de granulométrie qui sont :

Fine et homogène (20 à 100 μ m phospharénites fines).

Moyenne et hétérogène (50 à 300 μ m phospharénites).

Grossière et hétérogène (300 μ m à 800 mm phospharénorudites).

2.4 Différentes types de qualité de phosphates

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

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 CO_2 .

3 Présentation du laboratoire des analyses chimiques DIM/GM/LAC :

Introduction

En vue de réaliser le contrôle de la qualité du phosphate et donc de savoir si ce produit est conforme aux exigences du marché, à la demande du client, aux législations et au cahier de charge de l'entreprise, le groupe OCP s'est doté des laboratoires de contrôle de qualité.

Le laboratoire DIM/GM/LAC (DEVELOPPEMENT INDUSTRIEL MINE LABORATOIRE D'ANALYSES CHIMIQUES).est une unité qui assure les analyses physico-chimiques dans le but de contrôler la qualité du phosphate. Les échantillons de phosphate prélevés aux différents stades du traitement subissent des analyses physico-chimiques concernant la mesure de la teneur en P₂O₅ (BPL), SiO₂, Cd... et autres éléments de traces.

3.1 Domaine d'intervention : Minerais de phosphates :

Analyse chimiques des cargaisons des phosphates, des échantillons de recherche minéralurgique et échantillons de prospection géologique.

Recherche Analytique et mise au point des méthodes de dosage ;

Instauration du système d'assurance qualité au laboratoire d'analyse.

3.1.1 Ressources humaines :

Un ingénieur responsable du laboratoire et 6 agents techniciens spécialisés dans le domaine d'analyse chimique.

Moyens matériels :

- Spectromètres d'émission à couplage inductif ICP ;
- Spectromètre d'absorption atomique SAA ;
- Spectrophotomètre UV/Visible ;
- Auto analyseur du phosphore ;
- Chaîne de titrage potentiométrique pour le dosage des chlorures ;
- Ionomètres , pHmètres, et Turbidimètre ;
- Balances, Etuves, Fours, Plaques Chauffantes, Hottes.

3.1.2 Locaux du Laboratoire :

Le laboratoire est composé de salle pour :

- La réalisation des manipulations analytiques ; C'est la salle qui occupe plus d'espace dans le laboratoire, c'est là où s'effectuent la plus part des analyses concernant le phosphate, elle contient un potentiomètre, un pH-mètre, des agitateurs, et le matériel courant du laboratoire.

- Les balances analytiques ; 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, Aussi il y a un dessiccateur infrarouge possédant une balance intégrée utilisée pour étudier l'humidité.

- Les spectromètres d'émission ICP et La spectrométrie d'absorption atomique ; C'est la salle de la spectrométrie pour le dosage des éléments de traces. ce matériel permet de doser une soixantaine d'éléments chimiques (métaux et non métaux) qui sont en solution.

- De secrétariat technique ;

- De mise en solution des échantillons ;

- Le stockage des consommables et verrerie :une salle pour le stockage des produits chimiques et une pour le stockage des échantillons.

3.1.3 Méthodes d'analyse utilisées :

- Méthodes normalisés (ISO, CEE) et méthodes validées en internes

- Réactifs de qualité pure pour analyse ;

- Solutions standards certifiées.

Tableau 6: Méthodes des analyses instrumentales et classiques établies au laboratoire.

Méthodes d'analyses instrumentales	Méthodes d'analyses classiques
ICP : Spectrophotométrie d'émission atomique : Dosage de : Al, Fe, Mg, K, Na, S, Ca, Cd, Mn, Zn, Sr, Mo, As, U, V, Terres rares.	Détermination de l'humidité
SAA : Spectrométrie d'absorption atomique : Dosage de : Si, Al, Fe, Mg, K, Na, Cd, Zn.	Dosage du phosphore par gravimétrie
Dosage du P ₂ O ₅ par colorimétrie automatique.	Dosage du calcium par complexométrie à l'EGTA.
Titrateur des Chlorures.	Dosage du carbone organique par volumétrie.
	Dosage de l'anhydride carbonique par calcimètre de Bernard
	Dosage du fluor par électrode spécifique

Partie III : Etude expérimentale

Chapitre 1 : Dosage du BPL par Auto-Analyseur :

Introduction :

Il y a trois méthodes d'analyse du BPL au niveau du laboratoire d'analyse à l'OCP : La gravimétrie, la colorimétrie par auto-analyseur et la colorimétrie par spectrophotomètre, chacune de ces méthodes a des points forts et des points faibles au niveau de (la limite de détection, la justesse, le coût d'analyse, la vitesse d'exécution...). Dans ce travail on ne s'intéressera qu'à par la méthode d'analyse du BPL par l'auto analyseur.

Principe :

Mise en solution de l'échantillon par attaque de l'acide perchlorique sous forme des ions orthophosphorique (PO_4^{3-}), formation d'un complexe entre les ions phosphoriques, Vanadiques et Molybdiques, appelé phosphovanadomolybdate d'ammonium de formule $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot \text{NH}_4\text{VO}_3 \cdot 16 (\text{MoO}_3)$, dosable par colorimétrie à 430 nm.

3.2 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.

3.3 Réactifs :

(1)- Acide nitrique HNO_3 p.p.a d=1,38

(2)- Acide perchlorique HClO_4

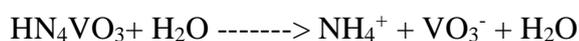
(3)- Réactif Vanado-Molybdique préparé en mélangeant dans l'ordre et en proportions égales les trois solutions suivantes :

Solution A :

Préparer 2000 ml d'une solution contenant un volume d'acide nitrique et 2 volumes d'eau distillée. $\text{HNO}_3 (\text{aq}) + \text{H}_2\text{O} \text{-----} \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{NO}_3^-$

Solution B :

Dissoudre $(5,00 \pm 0,01)$ g de Vanadate d'ammonium (NH_4VO_3) dans environ 500 ml d'eau distillée bouillante. Ajouter 40 ml d'acide nitrique (1) et compléter à 2000 ml avec de l'eau distillée après refroidissement.



Solution C:

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

(4)-Solution-mère (SM₀) de BPL ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) à 40 g/l préparé à partir de phosphate monopotassique pur de titre garanti, préalablement séché (2h à $105 \pm 5^\circ\text{C}$) ($35,1 \pm 0,001$ g de KH_2PO_4 dans 1000 ml de solution).

3.4 Mode opératoire pour la préparation des étalons.

Les étalons sont préparés à partir du phosphate monopotassique (KH_2PO_4) préalablement séché 2 heures à $105 \pm 5^\circ\text{C}$.

- T80 : Dissoudre 1.4039g de KH_2PO_4 avec de l'eau distillée dans une fiole jaugée, ajouter 20 ml d' HClO_4 et compléter à 1000 ml avec de l'eau distillée au trait de jauge.
- T70 : Dissoudre 0.5265g de KH_2PO_4 dans de l'eau distillée, ajouter 20 ml d' HClO_4 et compléter a 1000 ml avec de l'eau distillée.
- T60 : Dissoudre 0.5265g de KH_2PO_4 avec de l'eau distillée dans une fiole jaugée de 500 ml, ajouter 10 ml d' HClO_4 et compléter au trait de jauge avec de l'eau distillée.
- T40 : Dissoudre 0.3510g de KH_2PO_4 dans de l'eau distillée, ajouter 10 ml d' HClO_4 et compléter à 500 ml avec de l'eau distillée.
- T20 : Dissoudre 0.1755g de KH_2PO_4 dans de l'eau distillée, ajouter 10 ml d' HClO_4 et compléter à 500 ml avec de l'eau distillée.
- T0 : Mettre 10 ml d' HClO_4 dans une fiole jaugée de 500 ml compléter au trait de jauge avec de l'eau distillée.
- EIL (échantillon inter laboratoire) : Dissoudre 1g de phosphate (issu des essais inter Laboratoires) avec 15 ml d' HClO_4 , transvases dans une fiole jaugée de 1 litre puis compléter au trait de jauge avec de l'eau distillée.

3.5 Mode opératoire de la préparation des échantillons.

1. Préparation de l'échantillon.

La préparation des échantillons de phosphate se fait dans la salle de réception, les échantillons sont reçus dans des sacs en toiles portant plusieurs indications, telles que le lieu de prélèvement, la date, le code, la qualité et l'analyse désirées.

L'échantillon qui pèse environ 1kg subit par la suite les opérations suivantes : le criblage, le quartage, l'étuvage...

2. Classement

Le classement des échantillons est effectué par le technicien qui fait la réception suivant l'ordre donné sur les demandes d'analyses.

3. Criblage

Les échantillons humides sont criblés à l'aide d'un crible de 6 mm pour éliminer les grands grains qui ont une faible teneur en BPL. Les échantillons secs sont criblés à l'usine.

4. Quartage

L'opération de quartage permet d'obtenir un échantillon homogène, représentatif ayant les mêmes propriétés physiques et chimiques que l'échantillon global.

Le quartage des échantillons s'effectue par deux méthodes : la première pour les échantillons secs en utilisant le diviseur à rifle qui permet de diviser avec une bonne précision un échantillon initial en sous échantillon représentatifs d'une taille convenant à l'analyse du laboratoire en présence de deux couloirs inclinés de sens opposés et intercalés. Les échantillons humides sont tous criblés en 6.3 mm et quarté manuellement à l'aide d'une truelle pour éviter le colmatage des particules sur le diviseur à rifles qui peut conduire à une contamination des échantillons.

4. Etuvage

Tous les échantillons sont séchés dans une étuve à $150 \pm 5^\circ\text{C}$ pour ne pas avoir du colmatage au niveau du broyeur. Cette opération est réalisée pour une première fois avant le broyage et une deuxième fois sur les échantillons broyés après la mise en capsule pour éviter l'humidité auxiliaire.

5. Broyage

Le broyage est une opération mécanique qui s'effectue à l'aide d'un broyeur à disque rotatif pour transformer l'échantillon en fines particules inférieures ou égale à 160 micromètre. Le but de cette opération est d'augmenter la surface spécifique des grains et de faciliter l'attaque des phosphates par les acides.

1. Mise en capsule

Après le broyage, les échantillons sont mis dans des capsules après les avoir homogénéisé avec une spatule, chaque capsule est munie d'une étiquette portant le numéro de série, la date et la nature d'analyse demandée.

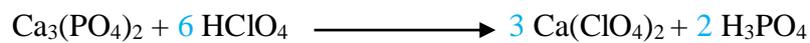
2. Mise en solution

La mise en solution de l'échantillon broyé et séché se fait selon les étapes ci-dessous :

- Peser, à 0,5mg près, 1g de phosphate broyé séché dans une étuve réglée à $105 \pm 5^\circ\text{C}$ au moins 2 heures, introduire la prise dans un bécher de 250ml, mouiller avec quelque ml d'eau et ajouter 15ml d'acide perchlorique.

- Couvrir d'un verre de montre, et chauffer sur plaque chauffante jusqu'à disparition des fumées blanches à l'intérieur du bécher.
- Laisser refroidir et rincer le verre de montre avec de l'eau qu'on recueille dans le bécher.
- Transvaser le contenu du bécher dans une fiole jaugée de 500ml, bien rincer le bécher. Compléter au trait de jauge avec de l'eau distillée.
- Homogénéiser la solution et filtrer sur filtre ordinaire dans une fiole conique de 100ml qu'on rince avec les premiers ml du filtrat.
- Recueillir le filtrat clair qui constitue la solution d'attaque.

La réaction de dosage :



3.6 Analyse par auto-analyseur

Le dosage du BPL par auto-analyseur s'effectue en faisant passer le filtrat obtenu, après les différentes étapes de la préparation de l'échantillon, à l'appareil d'auto-analyseur (Technicon) qui donne automatiquement le pourcentage du BPL dans chaque échantillon.



Figure 3: L'auto-analyseur (Technicon)

Cet appareil est basé sur la technique de l'analyse en flux continu, qui permet d'automatiser intégralement toutes les analyses chimiques par voie humide. Les échantillons sont prélevés et mélangés avec un ou plusieurs réactifs puis mesurés à l'aide d'un colorimètre numérique. Les résultats sont ensuite sauvegardés par un enregistreur.

Afin de réaliser le dosage du BPL par l'auto-analyseur il faut :

- Mettre l'appareil en service, laisser chauffer au moins une demi-heure.
- Faire passer de l'eau distillée dans le système pendant quelques minutes.
- Faire passer dans l'appareil le réactif vanadomolybdique afin d'équilibrer le système.

- Lorsque le signal obtenu est stable, le passage des échantillons doit se faire de préférence dans l'ordre suivant :

Les étalons → Échantillon de contrôle → Échantillons à analyser

Cette méthode consiste à mesurer la lumière absorbée par la solution colorée. Elle repose sur la loi de Beer-Lambert, les résultats sont obtenus sous forme d'un tracé graphique continu et permanent qui dépend de la concentration de chaque échantillon, la lecture du graphe donne directement le pourcentage en BPL.

- ***Essai à blanc***

Pour chaque série de déterminations, effectuer un essai à blanc en employant uniquement les réactifs dans les mêmes conditions que l'échantillon à analyser et en tenir compte dans le calcul du résultat final si nécessaire.

- ***Essai de contrôle***

L'essai de contrôle s'effectue par l'utilisation quotidienne et dans les mêmes conditions que l'échantillon à analyser, d'un échantillon de phosphate de teneur connue (issu des essais inter laboratoires un MR, un MRC ou un échantillon de contrôle interne).

Chapitre 2 : Validation d'une méthode analytique

Introduction

La validation d'une méthode analytique est l'opération par laquelle on s'assure que ses résultats répondent au problème de manière satisfaisante pour l'utilisateur. Elle s'efforce de détecter et contrôler les sources d'erreurs possibles liées à la méthode étudiée.

Selon les normes « Valider une méthode consiste à démontrer, avec un degré de confiance élevé et sous une forme documentée, que la méthode permet d'obtenir un résultat analytique qui atteint les spécifications définis à l'avance ».[3]

1 Objectif

La validation des méthodes analytiques a pour principal objectif de s'assurer qu'une méthode analytique donnée donnera des résultats suffisamment fiables et reproductibles, compte tenu du but de l'analyse. Il faut donc définir correctement à la fois les conditions dans lesquelles la méthode sera utilisée et le but pour lequel elle sera employée.

La validation permet de :

Réduire le nombre des tests de routine.

Assurer la qualité du produit.

Diminuer le nombre de rejets.

Diminuer les temps de démarrage ce qui implique une économie de matériel et d'énergie.

Réduire le temps de gestion des dysfonctionnements.

1.1 Les types de la validation

Ils existent deux types de validation :

- ✓ *La validation intra-laboratoire* est une validation interne concernant l'ensemble des méthodes analytiques développées par un laboratoire.
- ✓ *La validation inter-laboratoire* concerne principalement les méthodes analytiques destinées à être utilisées par plusieurs laboratoires

2 Les critères de la validation

Les principaux critères de validation sont ceux qui sont largement reconnus et couramment utilisés dans les laboratoires d'analyse et s'articulent comme suit :

- Domaine d'application de la méthode.
- Linéarité.
- limite de détection.
- limite de quantification.
- Sensibilité.
- Fidélité : Reproductibilité, Fidélité intermédiaire, Répétabilité.
- Spécificité.
- Exactitude / justesse.

3 Notion statistique

1. Calcul de la moyenne :

Dans le cas où une analyse d'échantillon est répétée un certain nombre de fois (n fois). La valeur moyenne de ces mesures est un nombre important. Elle est calculée en faisant la somme des valeurs trouvées par les mesures et en divisant cette somme par le nombre de mesures :

$$\bar{X} = \frac{\sum_{i=1}^n X_i}{n} \quad \text{Avec :}$$

n : nombre de mesures.

X_i : La valeur de l'essai i

.2 La variance et l'écart type

La variance est une mesure de la dispersion d'une série de données.

Une variance faible indique que les nombres de la série de données sont proches l'un de l'autre, et une variance élevée indique que les nombres sont très distants.

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

L'écart type sert à mesurer la dispersion, ou l'étalement, d'un ensemble de valeurs autour de la moyenne. Plus l'écart type est faible, plus la population est homogène.

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

3. Coefficient de variation CV

Le coefficient de variation est obtenu en divisant l'écart type par la moyenne et en multipliant par 100. Il est généralement exprimé en pourcentage, sans unité.

Plus la valeur du coefficient de variation est élevée, plus la dispersion autour de la moyenne est grande.

$$\%CV = \frac{S}{\bar{X}} \times 100$$

4. Coefficient de corrélation

Le coefficient de corrélation (r_{xy}) est une technique qui permet d'étudier la relation qui pourrait exister entre deux variables quantitatives X et Y :

- Corrélation positive, c'est-à-dire à toute augmentation au niveau de X correspond une augmentation au niveau de Y. Les deux variables varient dans le même sens et avec une intensité similaire.
- Corrélation négative, c'est à dire à toute augmentation au niveau de X correspond une diminution au niveau de Y. les deux variable varient dans deux sens opposés et avec une intensité similaire.

$$r_{xy} = \frac{S_{XY}}{\sqrt{S_{XX} S_{YY}}}$$

Avec :

$$S_{XY} : \text{Covariance de}(X.Y) = : S_{XY} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})(Y_i - \bar{Y})$$

$$S_{XX} : \text{Variance de X} = S_{XX} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2$$

$$S_{YY} : \text{Variance de Y} = S_{YY} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (Y_i - \bar{Y})^2$$

4 Validation de la méthode d'analyse selon NF T90-210 :

Pour procéder à la validation d'une méthode d'analyse, nous avons envisagé de suivre la norme « NF T 90-210 » qui est un protocole d'évaluation initiale d'une méthode quantitative, employée dans un laboratoire, dans le domaine de l'analyse physico-chimique de l'eau.

L'application du protocole est mise en oeuvre afin d'évaluer les différents critères choisis pour mener l'évaluation initial d'une méthode développée ou adaptée par un laboratoire ou une méthode normalisée.

Les différents critères à valider selon la NF T90-210 sont présentée suivant 4 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 permettent d'éliminer les résultats aberrants).

1. Objectif :

Cette procédure décrit les critères de validation d'une méthode d'analyse. L'objectif étant d'apporter des preuves tangibles qui permettront de prouver que la méthode d'analyse réalisée par le personnel technique est exacte et qu'elle est en accord avec son domaine d'application.

2. Description

La validation d'une méthode d'analyse interne consiste en une suite d'opérations expérimentales qui permettront de prouver que ladite méthode est en accord avec son domaine d'application d'un point de vue exactitude (exprimée en termes de répétabilité et de reproductibilité interne).

Cette vérification des critères de performance d'une méthode se fait :

- ✓ une fois tous les cinq ans lorsque les résultats des essais sont satisfaisants au cours de l'année ;
- ✓ en cas d'une nouvelle « norme » ;
- ✓ dans le cas d'acquisition d'un nouvel équipement ;
- ✓ après réparation de l'équipement existant.

5 Méthodologie de validation des essais

5.1 Organisation des protocoles de mesure

L'étude de la validation d'une méthode d'analyse indirecte inscrite dans la portée d'accréditation, se fait selon les plans d'expériences suivants :

- ✓ L'étude de la fonction étalonnage pour caractériser la linéarité de la courbe d'étalonnage ainsi que les limites de détection et de quantification.
- ✓ L'étude des rendements pour le contrôle des effets de matrice (spécificité) de la méthode d'essais.
- ✓ L'étude de l'exactitude de la méthode d'analyse (fidélité intermédiaire et justesse).

5.1.1 Test de Fisher :

En général, la loi de Fisher est utilisée :

- pour des tests intervenant dans l'analyse de la variance ;
- pour la détermination de l'intervalle de confiance d'un rapport de deux variances ;
- pour la comparaison de deux variances à une donnée ...

Dans notre cas, le test de Fisher consiste à valider un résultat statistique à un risque α choisi en comparant deux variances indépendantes S_1^2 et S_2^2 Selon l'inégalité suivante :

$$\frac{S_1^2}{S_2^2} > F(\alpha, v_1, v_2)$$

α : risque de première espèce souvent pris égal à 5% ou 1%

v_1 : degré de liberté de S_1^2 ;

v_2 : degré de liberté de S_2^2

La valeur de $F(\alpha, v_1, v_2)$ est lue sur la table de Fisher .Le test de Fisher est significatif lorsque l'inégalité ci-dessus est vérifiée.

5.1.2 Test de Cochran :

Ce test connu sous le nom de « Test d'homogénéité des variances ». permet de vérifier la validation des groupes de points enregistrés à chaque niveau.

Son principe d'utilisation est décrit selon les étapes suivantes :

- 1) On calcule la variance à chaque niveau i : S_i^2 des n_i mesures prises à chaque niveau i (à chaque jour par exemple).
- 2) On détermine ensuite la somme des variances (notée S) ainsi que leur valeur maximale (S_{\max}^2).
- 3) Leur rapport S_{\max}^2/S est la valeur $C_{\text{calculée}}$: $C_{\text{calculé}} = \frac{S_{\max}^2}{\sum_i s_i^2}$
- 4) Comparer la valeur de $C_{\text{calculée}}$ avec celle obtenue à partir de la table de Cochran au risque α (voir annexe).
- 5) La règle de décision est la suivante :
 - Si $C_{\text{calculée}} > C_{\text{critique}}$ au risque de 5% le groupe de points est considéré comme suspect au risque $\alpha = 5\%$. Dans ce cas, il faudrait discuter de la validité du groupe de points afin de vérifier, leur remplacement ou leur maintien.

- Si $C_{calculée} > C_{critique}$, au risque de 1 % le groupe de points est considéré comme aberrant (test significatif). Dans ce cas le test de Dixon est nécessaire.

5.1.3 Test de Dixon (facultatif)

Ce test connu sous le nom de test de « rejet des données aberrantes » dans un groupe de points est très apprécié par les chimistes analystes. Le principe utilisé est de vérifier que le rapport de l'écart entre deux données extrêmes, situées au début ou à la fin de la série est compatible avec une distribution normale.

Le test de Dixon permet d'éliminer les points aberrants d'un groupe de points donné.

Les étapes à suivre pour la réalisation du test de Dixon sont les suivantes :

- 1- Trier les données expérimentales par ordre croissant. On appelle x_1 la valeur la plus basse et x_n la valeur la plus haute.

- 2- Calculer le rapport W_1 pour vérifier si la valeur inférieure est acceptable : $W_1 = \frac{x_2 - x_1}{x_n - x_1}$

- 3- Calculer le rapport W_2 pour vérifier si la valeur supérieure est acceptable :

$$W_2 = \frac{x_n - x_{n-1}}{x_n - x_1}$$

- 4- Lire les valeurs limites de la table de Dixon aux risques de 5 % et de 1 % (annexe n°2). La règle de décision est la suivante :

- a. Si W_1 ou $W_2 > W$ Dixon au risque de 1 %, le point est considéré comme aberrant (test significatif). Dans ce cas il faudrait rejeter le point considéré.
- b. Si W_1 ou $W_2 > W$ Dixon au risque de 5 %, le point est considéré comme suspect (test significatif).

5.1.4 Evaluation de la répétabilité

La répétabilité est la mesure de la fidélité lorsqu'elle est réalisée, pour le même échantillon homogène, en un court intervalle de temps ne dépassant pas la journée, par le même opérateur, sur un même instrument, avec une méthode unique et pendant un court intervalle de temps. Le plan d'expériences relatif à l'évaluation de la répétabilité est tel que le nombre de répétition n est : $5 \leq n \leq 10$

Elle est exprimée par les paramètres suivants :

- L'écart-type de répétabilité : $S_r = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}}$
- La variance de répétabilité : $S_r^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}$
- Le coefficient de variation de répétabilité : $CV_r = \frac{s_r}{x} \times 100$

5.1.5 Evaluation de la reproductibilité interne

- ✓ Organisation

Le plan d'expérience ci-dessous sert à calculer la reproductibilité interne de la méthode d'analyse lorsque les répétitions sont faites par plusieurs opérateurs ou à de nombreux intervalles de temps (nombre de jour) au regard de la méthode. Pour réaliser ce plan, il faut choisir un même échantillon homogène puis, effectuer des essais pendant p jours, à raison de n_i répétitions par jour voir tableau ci-dessous.

✓ Plan d'expérience pour l'évaluation de la reproductibilité

Tableau 7: Plan d'expérience pour l'évaluation de la reproductibilité

Niveau i	x_{ij}		m	Var
1	x_{11}	x_{12}	Z_1	Var_1
2	x_{21}	x_{22}	Z_2	Var_2
3	x_{31}	x_{32}	Z_3	Var_3
4	x_{41}	x_{42}	Z_4	Var_4
5	x_{51}	x_{52}	Z_5	Var_5
.....
n	X_{n1}	X_{n2}	Z_n	Var_n
			$M = \sum Z_i/n$	$S_r^2 = \sum Var_i/n$

5.1.6 Évaluation de la reproductibilité interne.

L'évaluation de la reproductibilité interne permet de vérifier la fidélité interne S_{FI} de la méthode d'analyse.

S_{FI} étant l'écart type de reproductibilité interne. Il est déterminé à partir de la variance de reproductibilité interne, de la méthode d'analyse, définie par la relation suivante :

$$s_{FI}^2 = s_r^2 + s_B^2$$

Avec :

s_{FI}^2 : Variance de reproductibilité interne

s_r^2 : Variance intra-niveaux exprimée comme suit : $s_r^2 = \frac{SCE_r}{N}$

s_B^2 : Variance inter-niveaux exprimée comme suit : $s_B^2 = S_Z^2 - \frac{S_r^2}{r}$

Avec :

N : le nombre total des mesures

SCE_r : Somme des carrés des écarts intra niveaux

Il est très important de souligner que lorsque la S_B^2 a une valeur négative, il faudrait toujours l'assimiler à la valeur zéro.

$$SCE_r = \sum_{i=1}^p \sum_{j=1}^n (x_{ij} - \bar{x}_i)^2$$

Une fois l'écart-type de reproductibilité interne calculée, on détermine le coefficient de variation de la reproductibilité interne CV_{FI} qui est défini par l'expression suivante :

$$CV_{FI} = \frac{S_{FI}}{Z} \times 100$$

6 *Étalonnage de la méthode d'analyse*

Le plan d'expériences de la norme NF T 90-210 permet d'évaluer une fonction d'étalonnage dans un domaine d'étalonnage par un test d'adéquation ou une comparaison avec l'erreur maximale acceptable (EMA). Le laboratoire a choisi le test d'Adéquation au Modèle linéaire qui est connu sous l'appellation « test de Fisher ». Il est appliqué pour les essais de méthodes d'analyses indirectes qui nécessitent l'utilisation d'une courbe d'étalonnage.

✓ Organisation

La méthode d'analyse doit être caractérisée par sa linéarité, sa sensibilité et ses limites de détection et de quantification.

• *Linéarité :*

La linéarité est l'aptitude d'une méthode à donner, dans la gamme de mesure retenue, des résultats proportionnels à la concentration du composé recherché. Cette proportionnalité peut être directe ou obtenue après application d'une formule mathématique définie a priori. [4]

• *Écart Maximale Acceptable : EMA*

Correspond aux valeurs extrêmes d'une erreur acceptable sur un résultat. L'EMA peut être imposé par une exigence réglementaire ou normative ou fixé par le client ou le laboratoire lui-même [4].

Le plan d'expérience permet de vérifier le domaine de linéarité et d'en déduire les caractéristiques de l'étalonnage.[4]

Pour réaliser ce plan, choisir p niveaux de concentration situés dans le domaine de linéarité supposé. Pour chaque niveau de concentration, préparer n solutions étalons à partir d'un étalon de pureté définie et mesurer la réponse instrumentale. Construire ainsi le tableau suivant :

Tableau 8: plan d'expérience d'étalonnage

Niveaux	Solution étalons	Réponses	$SCE_i(y)$
u_1	u_{11}	y_{11}	$SCE_1(y)$
	u_{12}	y_{12}	
	
	u_{1n}	y_{1n}	
u_2	u_{21}	y_{21}	$SCE_2(y)$
	
	
...
u_i	u_{ij}	y_{ij}	$SCE_i(y)$
...
u_p	u_{p1}	y_{p1}	$SCE_p(y)$
	
	$u_{p,n}$	$y_{p,n}$	

✓ Choix du nombre de solutions étalons et de répétitions

Pour étudier la linéarité de la courbe d'étalonnage, il est recommandé de préparer au minimum $p = 5$ niveaux et de faire au moins $n = 5$ répétitions pour chacun.

Pour respecter l'indépendance des mesures, chaque répétition doit être faite sur une solution étalon préparée indépendamment. En outre, les niveaux des solutions étalons doivent être régulièrement répartis dans tout le domaine choisi et il est donc déconseillé de procéder par des dilutions successives.

Dans ce cas i désigne le numéro de la solution étalon ($1 \leq i \leq p$) et j désigne le nombre de la répétition ($1 \leq j \leq n$)

Conduite du test de linéarité :

Le test est conduit comme suit : On calcule la somme des carrés des écarts entre chaque valeur d'information mesurée y_{ij} et la moyenne générale de y en une somme de carrés d'écarts.

En utilisant la somme des carrés des écarts " SCE", l'équation est comme suit :

$$SCE(y) = SCE_l(y) + SCE_{nl}(y) + SCE_e(y)$$

Avec :

$SCE(y)$: la somme des carrés des écarts à la moyenne ;

$SCE_l(y)$: la somme des carrés des écarts à la régression linéaire ;

$SCE_{nl}(y)$: la somme des carrés des écarts due à une erreur de modèle, en l'occurrence, une non linéarité ;

$SCE_e(y)$: la somme des carrés des écarts due à une erreur expérimentale.

Et on introduit les sommes suivantes :

A - Somme totale des carrés des réponses : $SCE(y) = \sum_{i=1}^p \sum_{j=1}^n (y_{ij} - \bar{y})^2$

B - Somme des produits des écarts : $SPE(x, y) = \sum_{i=1}^p \sum_{j=1}^n (x_i - \bar{x})(y_{ij} - \bar{y})$

C - Somme des carrés des écarts due à la régression : $SCE_l(y) = \frac{(SPE(x, y))^2}{SCE(x)}$

D - Somme des carrés des écarts due à une erreur expérimentale : $SCE_e(y) = \sum_{i=1}^p SCE_i(y)$

E - Somme des carrés des écarts pour un niveau i : $SCE_i(y) = \sum_{j=1}^n (y_{ij} - \bar{y})^2$

La somme des carrés des écarts due à l'erreur de modèle est obtenue par l'expression suivante :

$$SCE_{nl}(y) = SCE(y) - SCE_e(y) - SCE_l(y)$$

La valeur critique VC (VC_1 ; VC_{nl}) correspond à une variable de **Fisher** au risque α pour n_1 et n_2 degrés de liberté.

Interprétation des résultats pour l'évaluation de la linéarité

Ce test d'adéquation au modèle linéaire est effectué avec un risque d'erreur α égal à 1 %

-Une application du test de Dixon peut aider à détecter un résultat singulier.

-Une application du test de Cochran peut aider à vérifier l'homogénéité des variances.

On dresse alors le tableau d'adéquation suivant

Tableau 9: tableau d'adéquation

Source de Variation	SCE	Degré de Liberté	Variance	F calculé	Valeur Critique au risque $\alpha = 1 \%$
Régression	$SCE_l(y)$	1	$s_l^2 = SCE_l(y)$	$F_l = \frac{s_l^2(y)}{s_e^2(y)}$	$VC_l = F(\alpha, 1, N - p)$
Erreur de Modèle	$SCE_{nl}(y)$	$p - 2$	$s_{nl}^2(y) = \frac{SCE_{nl}(y)}{p-2}$	$F_{nl} = \frac{s_{nl}^2(y)}{s_e^2(y)}$	$VC_{nl} = F(\alpha, p - 2, N - p)$
Erreur Expérim	$SCE_e(y)$	$p(n - 1)$	$s_e^2(y) = \frac{SCE_e(y)}{p(n-1)}$		
Totale	$SCE(y)$	$np - 1$			

L'interprétation des résultats est menée en deux étapes :

Étape a) Vérifier si le modèle de régression est acceptable :

- ✓ Si $F_l > F_{\alpha, 1, N-p}$ le modèle de régression (méthode des moindres carrés) peut être considéré comme acceptable, on passe à l'étape b);

Étape b) Vérifier si le domaine d'étalonnage choisi est acceptable :

- ✓ Si $F_{nl} \leq F_{\alpha, p-2, N-p}$, le domaine d'étalonnage choisi peut être alors validé, l'erreur de modèle est négligeable.
- ✓ Si $F_{nl} > F_{\alpha, p-2, N-p}$, il existe une erreur de modèle significative pour le domaine d'étalonnage choisi. Cette erreur de modèle traduit sûrement une courbure.

7 Détermination des Limites de Détection et de Quantification présumées

- ✓ Objectifs

Selon la norme l'objectif de ce plan est de vérifier qu'une limite de quantification présumée LQ est acceptable dans une matrice considérée.

- La limite de quantification :

LQ est la plus petite grandeur (concentration) d'un analyte à examiner dans un échantillon pouvant être déterminée quantitativement dans les conditions expérimentales de la méthode. [4]

Le calcul de ce paramètre est réalisé à partir d'une série de 10 prises sur des blancs sachant que

- *La limite de détection :*

LD est la plus petite quantité à examiner dans un échantillon pouvant être détectée, mais non quantifiée comme une valeur exacte dans les conditions expérimentales décrites dans la procédure. [4]

On l'applique pour les essais faisant recours aux courbes d'étalonnages dans le cas d'analyse des éléments en traces.

Présentation des résultats de la fonction étalonnage

Tableau 10: modèle de présentation des résultats

Désignation	Unité	Valeur observée	Valeur critique	Conclusion
Étalonnage				
Nombre de niveaux		p		
Nombre total de mesures		np		
Sensibilité		b_1		
Blanc		b_0		
Écart-type de la sensibilité		$s(b_1)$		
Écart-type du blanc		$s(b_0)$		
Linéarité				
F du test de régression		F_1	$F(1, p(n-1), 1-\alpha)$	Acceptable (O/N)
F du test d'erreur de modèle		F_{nl}	$F(p-2, p(n-1), 1-\alpha)$	Acceptable (O/N)
Limites de détection/quantification				
Écart-type expérimental		$s(e)$		
Limite de détection		u_{LD}		
Limite de quantification		u_{LQ}		

8 *Etude des rendements*

- ✓ Objectif :

L'objectif est de caractériser l'influence de l'étape de préparation lorsque celle-ci n'est pas prise en compte dans l'étude de l'étalonnage et de vérifier les effets matrices.

Ce test se traduit par l'évaluation de la spécificité qui est déterminée par la recherche d'effets de matrice non significatifs. Il s'agit de retrouver de façon significative les grandeurs ajoutées sur des échantillons analysés avant et après les ajouts.

- *Spécificité:*

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

Organisation des essais :

Réaliser au moins deux niveaux d'ajout dans le domaine d'application de la méthode.

Pour réaliser les essais, il faut sélectionner p échantillons ($p \geq 5$) à chaque niveau sur le domaine d'application de la méthode. Chaque analyse est répétée au moins deux fois dans des conditions de répétabilité.

8.1.1 Mode opératoire

On prépare 4 essais :

On prend 1 g du BPL de haute teneur et parallèlement le BPL de basse teneur, on met le premier dans le bécher 1 et le deuxième dans le bécher 2.

On fait une deuxième pesée en ajoutant un poids calculé de KH_2PO_4 à ces deux derniers béchers.

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

$$\begin{array}{l} 2\text{KH}_2\text{PO}_4 \text{ -----} > \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \\ 272 \text{ -----} > 310.18 \text{ g/mol} \\ X \text{ -----} > 10\% \end{array}$$

On ajoute 16% de BPL au 1 g du BPL de haute teneur c'est équivalent à 0.1404 g de KH_2PO_4 .
On ajoute 10% de BPL au 1 g du BPL de basse teneur c'est équivalent à 0.08774 g de KH_2PO_4 .
Finalement on procède à l'attaque par l'acide perchlorique et on suit notre mode opératoire d'analyse du BPL, jusqu'au passage à l'auto-analyseur où les béchers passent 2 fois

Les données seront par la suite rassemblées dans le tableau ci-dessous :

Tableau 11: plan d'expérience d'étude de rendement

Echantillon	Teneur initiale	Teneur ajouté	Teneur retrouvée		Statistiques élémentaires	
	avant ajout		1	2	Moyenne	s^2
1	0	Z_1	Z_{11}	Z_{12}	\bar{R}_1	$s^2(R_{11}, R_{12})$
2	0	Z_2	Z_{21}	Z_{22}	\bar{R}_2	$s^2(R_{21}, R_{22})$

3	0	Z_3	Z_{31}	Z_{32}	\bar{R}_3	$s^2(R_{31},R_{32})$
4	0	Z_4	Z_{41}	Z_{42}	\bar{R}_4	$s^2(R_{41},R_{42})$
5	0	Z_5	Z_{51}	Z_{52}	\bar{R}_5	$s^2(R_{51},R_{52})$

Avec

Z_{ij} : La teneur retrouvée après analyse

R_{ij} : Le rendement en pourcentage égale à $(Z_{ij}/z_i)*100$

\bar{R}_i : La moyenne des rendements R_i et R_j

$S^2 (R_i,R_j)$: la variance des rendements R_i et R_j

Estimations des paramètres d'exactitude pour un niveau d'ajout

Calculer les statistiques suivantes sur les rendements mesurés pour chaque niveau d'ajout :

- \bar{R} : Rendement moyen calculé

- S_{Fi} : écart-type de fidélité intermédiaire calculée.

Interprétation des paramètres d'exactitude pour un niveau d'ajout

Le laboratoire doit définir les protocoles d'évaluation et de suivi des valeurs caractéristiques sur chaque niveau d'ajout selon la moyenne R et l'écart type S_{FI} , et fixer le Biais maximum en pourcentage (10%).

Règle de Décision :

Si $CV_{FI} < \text{Biais maximum en pourcentage}$; la spécificité est acceptable.

Tableau 12: résultat de plan d'expérience de rendement

nombre de série	5
nombre de répétition	2
variance de répétabilité	$s^2_{\text{répét}}$
variance des moyennes	$s^2(R_i)$
variance inter-séries	S_B^2
variance de fidélité intermédiaire	S_{FI}^2
rendement moyen en %	\bar{R}

écart-type de fidélité intermédiaire en %	S_{FI}
CV de fidélité intermédiaire (%)	$CV_{S_{FI}}$

Avec :

n : nombre d'échantillon

r : nombre de répétition d'analyse pour chaque échantillon

$S^2_{\text{répét}}$: variance de répétabilité ; c'est la moyenne des variances de S^2_i : $S^2_{\text{répét}} = \frac{\sum_i^n S^2_i}{n}$

Variance des moyennes : $S^2_{R_i} = \frac{\sum_i^n (\bar{R}_i - \bar{\bar{R}})^2}{(n-1)}$

Variance inter-séries : $S^2_B = S^2_{R_i} - \frac{S^2_{\text{rép}}}{r}$

Variance de fidélité intermédiaire : $S^2_{FI} = S^2_{\text{répét}} + S^2_B$

Rendement moyen : $\bar{\bar{R}}$

Coefficient de variation de la fidélité interne : $CV_{FI} = \frac{S_{FI}}{\bar{\bar{R}}} \times 100$.

9 Evaluation de l'exactitude

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.

- *Exactitude* :

L'exactitude permet de déterminer à quel point les mesures sont proches de la valeur attendue ou de référence [5].

- *La justesse* :

Elle correspond à 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 [5].

- *Fidélité* :

Elle correspond à l'étroitesse de l'accord entre une série de mesures obtenues dans des conditions prescrites à partir de prises d'essais multiples provenant d'un même échantillon homogène.

La fidélité peut être évaluée à trois niveaux :

- *La répétabilité* : conditions où les résultats d'essais 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 [5].
- *La fidélité intermédiaire (intra laboratoire)* : conditions où les résultats d'essais indépendants sont obtenus par la même méthode sur des échantillons d'essais identiques dans le même laboratoire, avec différents opérateurs en utilisant si possible des équipements différents et pendant un intervalle de temps donné [6].
- *La reproductibilité (inter laboratoire)* : conditions où les résultats d'essais indépendants sont obtenus par la même méthode sur des échantillons d'essais identiques dans différents laboratoires, avec différents opérateurs et utilisant des équipements différents [5].

✓ Organisation des essais

On procède à l'organisation des essais pour l'étude de l'exactitude d'une méthode d'analyse pour chacun des 3 échantillons.

Pour l'étude de la justesse, nous avons réalisé 3 niveaux d'ajout :

Le premier à haute teneur en BPL et le deuxième à basse teneur en BPL et un dernier niveau à moyenne teneur, sur le même phosphate représentatif de domaine d'application qui est (0%-80%), et 8 essais sur chaque niveau de cette matrice pendant 8 jours pour les analyser dans des conditions de fidélité intermédiaire.

Pour notre analyte (le BPL) on utilise les niveaux 33%,66%,72%.

- Un niveau Haut -----> (vérifié par EC) EC : 72 % en BPL
- Un niveau moyen -----> (vérifié par BCR) BCR : 66 % en BPL.
- Un niveau bas -----> (vérifié par BCR/2 (dilution à 50%)). BCR /2 : 33 % en BPL.

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

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

✓ Deux classes de matériaux sont distinguées :

1. *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 mesure ou l'attribution de valeurs aux matériaux » ;

2. *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 ». Ils ont l'avantage de la traçabilité et la fiabilité des étalonnages certifiés 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 comme suit :

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

9.1 Estimation des paramètres d'exactitude

Tableau 13: La terminologie relative aux paramètres d'exactitude

nombre de série	n
nombre de répétition	r
Variance de répétabilité	$s^2_{\text{répét}}$
Variance des moyennes	$s(z_i)^2$
Variance inter-séries	S_B^2
Variance de fidélité intermédiaire	S_{FI}^2
Moyenne générale de z	\bar{z}
Ecart-type de fidélité intermédiaire en %	S_{FI}
CV de fidélité intermédiaire en %	CV_{FI}
Ecart normalisé	EN
Conclusion sur un biais négligeable	
Réf+EMA	
$Z+2 \times S_{FI}$	
$Z-2 \times S_{FI}$	
Réf-EMA	
Conclusion sur l'exactitude de la méthode	

$$s(\bar{z}_i)^2 : \text{Moyenne des } n \text{ moyennes } \quad \bar{z}_i : \bar{z} = \frac{\sum_{i=1}^n \bar{z}_i}{n}$$

Ces calculs peuvent être conduits selon le formulaire de calcul Excel « Etude des rendements des méthodes d'essais ».

9.2 Interprétation du biais pour un niveau

Vérifier que l'écart normalisé est inférieur ou égale à 2 au risque $\alpha = 5\%$:

$$EN = \frac{\left| \bar{z} - \text{Réf} \right|}{\sqrt{\frac{s_{FI}^2}{n} + u_{Réf}^2}} \leq 2$$

9.3 Règle de décision pour un niveau

Vérifier les inégalités (1) et (2) en définissant préalablement un EMA issu d'une exigence fixée par le laboratoire (ou réglementaire ou normative ou par le client) :

$$(1) \quad \bar{z} - 2 \times s_{FI} > \text{Réf} - \text{EMA}$$

$$(2) \quad \bar{z} + 2 \times s_{FI} < \text{Réf} + \text{EMA}$$

Si au moins une des deux inégalités n'est pas vérifiée alors l'exactitude de la méthode sur le niveau analysé n'est pas vérifiée.

Chapitre 3 :

Résultats et discussion

1 Plans

1.1 Plan A

La première étape consiste à entrer les différentes concentrations du BPL en pourcentage des différents étalons dans un tableau pour faire les calculs et tracer le graphe.

Tableau 14: organisation des essais (6 niveaux, pendant 5 jours).

	gamme 1	gamme 2	gamme 3	gamme 4	gamme 5
Niveau u_i	Valeurs d'information y_{ij}				
0	-0,1	0,0	-0,1	0,0	0,1
20	20,0	19,9	20,0	19,9	20,0
40	40,2	40,1	40,3	40,1	40,0
60	60,1	60,1	59,9	60,2	59,8
70	70	69,9	69,9	70,0	70,2
80	79,8	80,0	80	79,9	79,9

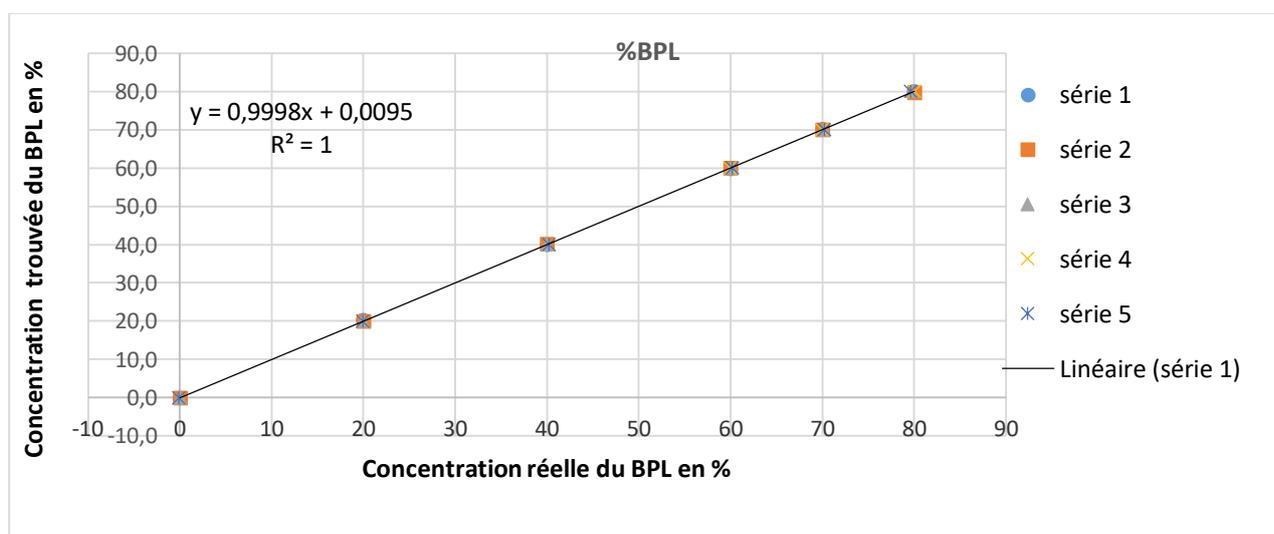


Figure 3 : courbe d'étalonnage 6 niveaux pendant 5 jours

Après on applique l'approche statistique qui repose sur les tests d'adéquation, Fisher et Cochran, qui peuvent aider à vérifier l'homogénéité des variances.

On suppose que les variances des populations sont les mêmes, l'homogénéité est étudiée pour un risque de 1%.

1.2 Test de Cochran

	Valeur obtenue	Valeur critique pour $\alpha = 1\%$	Conclusion
Test de Cochran	0,375	0,564	acceptable

1.3 Test de linéarité

Source des variations	Somme des carrés	Degrés de liberté	Variance estimée	F	VC à 1%
Régression	23737,0018	1	23737,0018	1978083,48	7,82287059
Erreur de modèle	0,13988772	4	0,03497193	2,91432749	4,21844527
Erreur expérimentale	0,288	24	0,012		
Totale	23737,4297	29			

VC : Valeur critique pour $\alpha = 1\%$ pour n répétions et p échantillons

Etalonnage :

Désignation	Valeur observée
Nombre de niveaux	6
Nombre total de mesures	30
Sensibilité (pente b_1)	0,999873684
Blanc (ordonnée à l'origine b_0)	-0,001

Désignation	Valeur observée	Valeur critique avec $\alpha = 1\%$	Conclusion

F modèle de régression	1468701,054	7,82	Régression acceptable
F du modèle d'étalonnage	3,561	4,22	Domaine d'étalonnage validé

1.3.1 Interprétation :

L'interprétation des résultats est menée en deux étapes :

Étape a) Vérifier si le modèle de régression est acceptable :

✓ On a :

$$F_l (= 1978083.48) > F_{0.01,1,24} (= 7.82287059)$$

donc le modèle de régression peut être considéré comme acceptable, on passe à l'étape b);

Étape b) Vérifier si le domaine d'étalonnage choisi est acceptable :

✓ On a :

$$F_{nl} (= 2.91432749) \leq F_{0.01,4,24} (= 4.21844527)$$

Le domaine d'étalonnage [0-80%] est alors validé, l'erreur de modèle est négligeable.

Alors les courbes obtenues par la méthode étudiée sont linéaires pour des concentrations comprises entre 0 et 80%. Dans ce domaine le coefficient de détermination est supérieur à 0,995 ce qui implique que la méthode de dosage de BPL par auto-analyseur est linéaire.

1.4 Plan B

Limite de détection / Limite de quantification (méthode issue de la linéarité)			
Limite de détection	%		0,1
Limite de quantification	%		0,4

1.4.1 Interprétation :

La limite de détection LD est égale à 0,1 % donc on peut dire que la concentration de BPL qu'on peut détecter est de l'ordre de 0.1%.

De même pour la limite de quantification LQ qui est égale à 0.4% c'est-à-dire que la concentration de BPL qu'on peut mesurer avec précision est de l'ordre 0.4%.

1.5 Plan C

Tableau 15: Tableau des résultats pour un ajout de 16% de BPL

Date	Teneur initiale (%)	Teneur ajoutée (%)	Teneur retrouvée (%)		Rendement en Pourcentage (%)		Statistiques élémentaires	
	avant ajout	ajouté	1	2	1	2	Moyenne	s ² série
1	62,3	16,0	78,5	78,9	100,3	100,8	100,51	0,1305
2	62,2	16,0	77,8	78,0	99,5	99,7	99,62	0,0327
3	62,9	16,0	78,9	78,9	100,0	100,0	100,00	0,0000
4	61,8	16,0	77,6	77,7	99,7	99,9	99,81	0,0083
5	61,8	16,0	77,6	77,8	99,7	100,0	99,87	0,0330

Tableau 16: Tableaux des résultats pour un ajout de 10 % de BPL

Date	Teneur initiale (%)	Teneur ajoutée (%)	Teneur retrouvée (%)		Rendement en Pourcentage (%)		Statistiques élémentaires	
	avant ajout	ajouté	1	2	1	2	Moyenne	s ² série
1	23,0	10,0	33,2	33,4	100,6	101,2	100,9	0,1837
2	23,4	10,0	33,7	33,7	100,9	100,9	100,9	0,0000
3	23,4	10,0	33,7	33,9	100,9	101,5	101,2	0,1793
4	23,3	10,0	33,3	33,1	100,0	99,4	99,7	0,1804
5	23,4	10,0	33,4	33,2	100,0	99,4	99,7	0,1793

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 tout résultat aberrant (cette filtration est faite par un programme Excel).

Tableau 17: Estimation des paramètres d'exactitude pour les deux échantillons

Ajout (%)	16	10
-----------	----	----

nombre de série : n	5	5
nombre de répétition : r	2	2
variance de répétabilité: $s^2_{\text{répét}}$	0,041	0,145
variance des moyennes: $s(z_i)^2$	0,1136	0,523
variance inter-séries: s_B^2	0,093	0,450
variance de fidélité intermédiaire: s_{FI}^2	0,134	0,595
rendement moyen en %: \overline{R}	100,0	100,5
écart-type de fidélité intermédiaire : s_{FI}	0,366	0,771
CV de fidélité intermédiaire (%)	0,37	0,77

Toutes les valeurs présentées sont en % du BPL.

1.5.1 Conclusion

Biais maximum en pourcentage (%)	10
Conclusion	Rendement acceptable

- ✓ D'après les calculs statistiques effectuée pour le teste de spécificité on a trouvé que le coefficient de variation $CV_{FI} < 10\%$, (pour les deux niveaux d'ajout), donc la spécificité est acceptable.

1.6 Plan D

On réalise 3 niveaux d'ajout sur deux échantillons différents. Les résultats obtenus sont présentés dans les tableaux 18, 19 et 20. Toutes les valeurs présentées sont en % BPL.

- Le niveau bas est préparé par BCR/2.

Tableau 18: Organisation des essais pour le niveau bas

Série	Répétition		Moyenne	Variance
	1	2		
1	32,9	33,0	32,95	0,005
2	33,9	32,7	33,30	0,720
3	33,2	33,3	33,25	0,005
4	32,9	32,9	32,90	0,000
5	32,9	32,8	32,85	0,005
6	33,4	33,3	33,35	0,005
7	32,9	32,9	32,90	0,000
8	33,2	32,9	33,05	0,045

✓ Le niveau moyen est préparé par BCR.

Tableau 19: Organisation des essais pour le niveau moyen.

Série	Répétition		Moyenne	Variance
	1	2		
1	66,3	65,5	65,90	0,3200000
2	66,0	66	66,00	0,0000000
3	65,2	66,5	65,85	0,8450000
4	66,4	66,3	66,35	0,0050000
5	66,1	65,3	65,70	0,3200000
6	65,7	65,9	65,80	0,0200000
7	65,8	66,7	66,25	0,4050000
8	65,6	65,8	65,70	0,0200000

✓ Le niveau haut est préparé par EC.

Tableau 20: Organisation des essais pour le niveau haut.

Série	Répétition		Moyenne	Variance
	1	2		
1	72,0	72,3	72,15	0,045
2	71,9	72,1	72,00	0,020
3	72,6	72,6	72,60	0,000

4	73,0	72,8	72,90	0,020
5	72,3	72,3	72,30	0,000
6	72,3	72,0	72,15	0,045
7	71,6	71,7	71,65	0,005
8	71,8	71,7	71,75	0,005

Tableau 21: Estimation des paramètres d'exactitude de la méthode pour les trois niveaux.

Nombre de série: n	8	8	8
Nombre de répétition: r	2	2	2
Valeur de référence: Réf (%)	33,0	65,99	72,061
Incertitude-type sur Réf: $u_{Réf}$	0,03	0,055	0,093
Ecart maximal acceptable par rapport à Réf en %: EMA	3	2	2
Ecart maximal acceptable par rapport à Réf : EMA	0,884	1,320	1,203
Variance de répétabilité: $s^2_{répét}$	0,098	0,242	0,0175
Variance des moyennes: $s(z_i)^2$	0,0407	0,0589	0,1727
Variance inter-séries: s_B^2	0,0000	0,0000	0,1639
Variance de fidélité intermédiaire: s_{FI}^2	0,098	0,242	0,181
Moyen général de z	33,07	65,94	72,19
Ecart-type de fidélité intermédiaire en %: s_{FI}	0,313	0,492	0,426
CV de fidélité intermédiaire CV_{FI} en %	0,95	0,75	0,59

Tableau 22: Interprétation des paramètres d'exactitude de la méthode pour les trois niveaux et conclusion

Ecart normalisé EN	0,6863	0,2536	0,7133
Conclusion sur un biais négligeable	vérifiée	vérifiée	vérifiée
Réf+EMA	33,87	67,31	73,26
Z+2 x_{SFI}	33,70	66,93	73,04
Z-2 x_{SFI}	32,44	64,96	71,34
Réf-EMA	32,11	64,67	70,86
Conclusion sur l'exactitude de la méthode	vérifiée	vérifiée	vérifiée

Interprétation :

D'après les calculs statistiques effectuée pour le teste de fidélité intermédiaire on a trouvé que :

- ✓ le coefficient de variation $CV_{FI} < 5\%$, (dans les trois cas) donc la fidélité intermédiaire est vérifié.
- ✓ On a les deux inégalités sont vérifiées alors l'exactitude de la méthode est vérifiée.

2 Discussion

Plan A : Etude de la fonction d'étalonnage

Après la comparaison de la valeur observée par rapport à la valeur expérimentale, les résultats acquis sont acceptables dans le domaine d'application [0%-80]

Donc la linéarité est vérifiée.

Plan B : Etude de la limite de quantification présumée

La limite de détection LD est égale à 0,1 % donc on peut dire que la concentration de BPL qu'on peut détecter est de l'ordre de 0.1%.

De même pour la limite de quantification LQ qui est égale à 0.4% c'est-à-dire que la concentration de BPL qu'on peut mesurer avec précision est de 0.4%.

Plan C : Etude du rendement

D'après les calculs statistiques effectuée pour le teste de spécificité on a trouvé que le coefficient de variation $CV_{FI} < 10\%$, (pour les deux niveaux d'ajout), donc la spécificité est acceptable.

Plan D : Etude d'exactitude

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

Donc La méthode est donc linéaire, juste, fidèle et exacte.

En conclusion, les résultats obtenus par les différents plans permettent de conclure que, la validation de la méthode d'analyse du BPL est réussie.

Conclusion

Ce stage a pour objectif de nous apporter une expérience professionnelle réelle dans le secteur industriel, Il constitue également une bonne occasion d'appliquer nos connaissances théoriques acquises pendant nos études, pour nous familiarisées avec le monde de la pratique et la réalisation des essais et d'avoir une expérience dans le cadre du laboratoire.

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.

Pour cela le laboratoire d'analyse et contrôle de qualité d'OCP Khouribga a décidé de suivre 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 représente qu'une partie de cette démarche, mais elle reste importante pour maintenir l'accréditation.

Mon travail au sein de ce laboratoire se situait principalement au niveau de la validation de la méthode d'analyse selon la norme NF T90-210, les résultats obtenus sont comme suit :

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

Le test d'adéquation du modèle montre que la fonction d'étalonnage est validée sur le domaine étudié au risque de 1%.

✓ Donc la linéarité est vérifié et acceptable.

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

La concentration de BPL qu'on peut détecter est de l'ordre de 0.1%. De même pour la limite de quantification LQ qui est égale à 0.4% c'est-à-dire que la concentration de BPL qu'on peut mesurer avec précision est de l'ordre 0.4%.

Plan C : (Etude des rendements)

D'après les calculs statistiques effectuée pour le teste de spécificité on a trouvé que le coefficient de variation $CV_{FI} < 10\%$, (pour les deux niveaux d'ajout), donc la spécificité est acceptable,

Plan D : (Etude de l'exactitude)

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

✓ Donc cette méthode est linéaire, juste, fidèle et exacte.

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

Annexes

Annexe 1 : table de Cochran

Le tableau suivant donne les valeurs critiques du test de Cochran, en fonction du risque d'erreur α , du nombre de répétitions n , et du nombre de jours p .

n	2		3		4		5		6	
	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
3	0,993	0,967	0,942	0,871	0,883	0,798	0,834	0,746	0,793	0,707
4	0,968	0,906	0,864	0,768	0,781	0,684	0,721	0,629	0,676	0,590
5	0,928	0,841	0,788	0,684	0,696	0,598	0,633	0,544	0,588	0,506
6	0,883	0,781	0,722	0,616	0,626	0,532	0,564	0,480	0,520	0,445
7	0,838	0,727	0,664	0,561	0,568	0,480	0,508	0,431	0,466	0,397
8	0,794	0,680	0,615	0,516	0,521	0,438	0,463	0,391	0,423	0,360
9	0,754	0,638	0,573	0,478	0,481	0,403	0,425	0,358	0,387	0,329
10	0,718	0,602	0,536	0,445	0,447	0,373	0,393	0,331	0,357	0,303
11	0,684	0,570	0,504	0,417	0,418	0,348	0,366	0,308	0,332	0,281
12	0,653	0,541	0,475	0,392	0,392	0,326	0,343	0,288	0,310	0,262
13	0,624	0,515	0,450	0,371	0,369	0,307	0,322	0,271	0,291	0,243
14	0,599	0,492	0,427	0,352	0,349	0,291	0,304	0,255	0,274	0,232
15	0,575	0,471	0,407	0,335	0,332	0,276	0,288	0,242	0,259	0,220
16	0,553	0,452	0,388	0,319	0,316	0,262	0,274	0,230	0,246	0,208
17	0,532	0,434	0,372	0,305	0,301	0,250	0,261	0,219	0,234	0,198
18	0,514	0,418	0,356	0,293	0,288	0,240	0,249	0,209	0,223	0,189
19	0,496	0,403	0,343	0,281	0,276	0,230	0,238	0,200	0,214	0,181
20	0,480	0,389	0,330	0,270	0,265	0,220	0,229	0,192	0,205	0,174
21	0,465	0,377	0,318	0,261	0,255	0,212	0,220	0,185	0,197	0,167
22	0,450	0,365	0,307	0,252	0,246	0,204	0,212	0,178	0,189	0,160
23	0,437	0,354	0,297	0,243	0,238	0,197	0,204	0,172	0,182	0,155
24	0,425	0,343	0,287	0,235	0,230	0,191	0,197	0,166	0,176	0,149

25	0,413	0,334	0,278	0,228	0,222	0,185	0,190	0,160	0,170	0,144
26	0,402	0,325	0,270	0,221	0,215	0,179	0,184	0,155	0,164	0,140
27	0,391	0,316	0,262	0,215	0,209	0,173	0,179	0,150	0,159	0,135
28	0,382	0,308	0,255	0,209	0,202	0,168	0,173	0,146	0,154	0,131
29	0,372	0,300	0,248	0,203	0,196	0,164	0,168	0,142	0,150	0,127
30	0,363	0,293	0,241	0,198	0,191	0,159	0,164	0,138	0,145	0,124

Annexe 2 : Valeurs critiques pour le test de Dixon

n	5 %	1 %
3	0.994	0.970
4	0.926	0.829
5	0.821	0.710
6	0.740	0.628
7	0.680	0.569
8	0.717	0.608
9	0.672	0.564
10	0.635	0.530
11	0.605	0.502
12	0.579	0.479
13	0.646	0.527
14	0.627	0.509
15	0.609	0.493
16	0.594	0.478
17	0.580	0.465
18	0.567	0.453
19	0.555	0.443
20	0.544	0.433

Bibliographiques et webographie

- [1].http://www.ocpgroup.ma/sites/default/files/201810/rapport_annuel_ocp_2011_v_fr_0.pdf
- [2]. https://www.agrimaroc.net/bulletins/btta_72.pdf
- [3].“Guidance for Industry Process Validation :General Principles and Pratices,” *ASHRAE J.*, vol.45, no. 6, 2011.
- [4].AFNOR, “NF T 90-210 Protocole d’évaluation initiale des performances d’une méthode dans un laboratoire,” vol. 33, no. 0, pp. 1–43, 2009.
- [5]. “Iso 5725-1: Accuracy of measurement methods and results — Part 1:Introduction and basic principles,” *ISO Int. Stand.*, p. ISO/WD 15725-1, 2011.
- [6]. “ISO 5725-3: Accuracy of measurement methods and results - Part 3: Intermediate measures of the precision of a standard measurement method,” *J. Chem. Inf. Model.*, vol. 53, no. 9, p.287, 2001.
- [7].NF T90-210 Qualité de l'eau Protocole d’évaluation initiale des performances d’une méthode dans un laboratoire (ICS : 03.120.30 ; 13.060.50 ; 13.060.60/ ISSN 0335-3931/ Mai 2009).
- [8].Procédure : validation des méthodes d’analyses au laboratoire DIM/GM/LAC.
- [9].Norme ISO/CEI 17025 : (1999) - Exigences générales concernant la compétence des laboratoires d’étalonnages et d'essais.
- [10].Guide de validation des méthodes d’analyses ANSES/PR3/07/01 version a Date : 28 octobre 2015.