

Abréviations

ASP : Ammonium Sulfo-Phosphate

CV : Coefficient de Variation

DAP: Di ammonium Phosphate

EMAPHOS: Euro Maroc Phosphore

IMACID: Indo Maroc Phosphore

ISO: International Organization for Standardization

MAP : Mono ammonium Phosphate

NPK : Engrais triple constitué de l'azote, de phosphate et de potassium

OCP S.A : Office Chérifien des Phosphates

PAKPHOS : Pakistan Phosphore

PCJ : Pôle chimie de Jorf Lasfar

TSP: Triple Super Phosphate.

S : écart-type

\bar{X} : La moyenne

X : Nombre de mesure

EMA : Ecart Maximal Acceptable

BIPEA : Bureau Interprofessionnel d'Etudes Analytiques

Liste des figures

Figure 1 : Emplacement géographique du site Jorf Lasfar.....	4
Figure 2 : Atelier Sulfurique.....	5
Figure 3 : Filtre à sable.....	8
Figure 4 : Filtre à charbon actif.....	9
Figure 5 : Titreur automatique multi-paramètres (TAC).....	16
Figure 6 : Résultat du titreur automatique.....	18
Figure 7 : Schéma du protocole d'estimation de l'incertitude de mesure.....	26

Liste des tableaux

Tableau 1 : Fiche de données de sécurité des réactifs.....	19
Tableau 2 : Résultats du calcul de la limite de quantification.....	22
Tableau 3 : Résultats du calcul du rendement (niveau bas).....	24
Tableau 4 : Résultats du calcul du rendement (niveau moyen).....	25
Tableau 5 : Résultats du calcul du rendement (niveau haut).....	25
Tableau 6 : Résultats issus des différents essais inter-laboratoires.....	27

Sommaire

Introduction.....	1
1^{er} chapitre : Présentation de l'entreprise d'accueil.....	2
I. Présentation du groupe OCP le leader mondial des phosphates.....	3
II. Présentation du complexe industriel OCP Jorf Lasfar.....	3
III. Description du procédé du traitement des eaux douces.....	6
IV. Présentation du laboratoire central.....	8
2^{ème} chapitre : Notions statistiques.....	9
I. Validation d'une méthode d'analyse.....	10
II. Notions statistiques.....	14
3^{ème} chapitre : Validation de la méthode volumétrique de détermination de l'alcalinité des eaux.....	15
I. La mise au point de la méthode potentiométrique de détermination de l'alcalinité des eaux.....	16
II. Révision de la méthode volumétrique de détermination de l'alcalinité des eaux suivant le modèle en vigueur.....	18
III. La validation de la méthode par évaluation de ses paramètres de performance selon la procédure interne P-5.4-VMA-01 issue de la « NF T 90 210 ».....	21
1. Plan B : Vérification de la limite de quantification.....	21
2. Plan C : Etude du rendement.....	23
IV. L'évaluation de l'incertitude de la méthode volumétrique.....	26
Conclusion.....	30
Bibliographie.....	31
Webographie.....	31

Introduction

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

C'est dans cet esprit que vient mon stage au sein du Groupe OCP et plus précisément au service du laboratoire central du complexe industriel OCP JORF LASFAR, qui a duré 6 semaines et qui était une meilleure occasion pour mieux se familiariser avec le monde professionnel et une bonne opportunité pour appliquer ce qu'on a acquis au cours du cursus universitaire.

En effet, ce laboratoire réalise les analyses physico-chimiques des différentes matrices : eaux, engrais, phosphates, soufre, phosphogypse et acide phosphorique. Et dans le but d'assurer les résultats d'analyse avec un gage de confiance reconnu, le laboratoire est amené à valider ses méthodes d'analyse selon un protocole technique approuvé et de se conformer aux normes nationales et internationales en matière de contrôle qualité de ses prestations. Les validations des méthodes s'effectuent à partir de la norme « NF T 90 210 ».

L'objectif principal de mon travail au sein du laboratoire central a été :

- La révision de la méthode volumétrique de détermination de l'alcalinité des eaux.
- La validation de cette méthode par évaluation de ses paramètres de performance selon la procédure interne P-5.4-VMA-01 issue de la norme « NF T 90 210 ».
- L'évaluation de l'incertitude de la méthode.

Dans ce rapport, après une présentation de l'entreprise et une synthèse sur les notions statistiques, on développera l'étude expérimentale de validation de la méthode volumétrique de détermination de l'alcalinité des eaux avec le mode opératoire suivi et l'interprétation statistique des résultats obtenus. En fin une conclusion qui achèvera la présentation de ce travail.

1^{er} Chapitre : Présentation de l'entreprise d'accueil

I. Présentation du groupe OCP le leader mondial des phosphates :

L'Office Chérifien des Phosphates ou l'OCP, dans son ancienne désignation, fut créé le 7 août 1920 par un dahir, qui réserve à l'état tous les droits de recherche et d'exploitation du phosphate, ainsi que le monopole de ventes de ce minerai sur le marché.

L'OCP est un groupe spécialisé dans l'extraction, la valorisation et la commercialisation du phosphate et de ses dérivés.

Principalement utilisé dans la fabrication des engrais, le phosphate provient du sous-sol marocain. Selon les cas, le minerai subit une ou plusieurs opérations de traitement (criblage, séchage, calcination, flottation, enrichissement à sec...). Une fois traité, il est exporté tel quel ou bien livré aux industries chimiques du groupe, à Jorf Lasfar ou à Safi, pour être transformé en produits dérivés commercialisables : l'acide phosphorique de base, l'acide phosphorique purifié et les engrais (on parle alors de valorisation).

Premier exportateur mondial de phosphate sous toutes ses formes, le Groupe OCP écoule 95% de sa production en dehors des frontières nationales, sur les cinq continents.

II. Présentation du complexe industriel OCP Jorf Lasfar :

1. Introduction :

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

Le complexe de Jorf Lasfar a démarré sa production en 1986. Cette nouvelle unité a permis au Groupe OCP de doubler sa capacité de valorisation des phosphates. Le site a été choisi pour ses multiples avantages : proximité des zones minières, existence d'un port profond, disponibilité de grandes réserves d'eau et présence des terrains pour les extensions futures.

2. Situation géographique :

Le port de Jorf Lasfar est situé à 33° 07'' latitude Nord et à 8°38'' longitude ouest, à 17 km au sud de la ville D'El Jadida et de 110 km de la ville de Casablanca (figure 1).



Figure 1 : Emplacement géographique du site Jorf Lasfar

3. Organisation :

Le pôle chimie assure un suivi des performances et des réalisations en matière de qualité, sécurité, environnement et d'actions sociétales. Aussi, il a une mission d'animation, d'assistance, d'harmonisation et de consolidation auprès des différentes entités qui le composent, qui sont :

- **OCP Jorf Lasfar** : mis en service en 1986. Cette unité a une capacité de production annuelle de 1,7 million de tonnes d'acide phosphorique et 1,625 million de tonnes de DAP. Elle dispose aussi d'un laboratoire qui assure le suivi et le contrôle de la qualité des matières premières, des produits intermédiaires et finis.
- **Emaphos** : né en janvier 1996, d'un partenariat euro-marocain, cette entité a permis à l'OCP d'inaugurer une nouvelle ère dans la diversification de ses produits finis avec la production de l'acide phosphorique purifié « Food Grade ».
- **Imacid** : en partenariat avec la société indienne Chambal qui a démarré en 1999, pour la production d'acide sulfurique et l'acide phosphorique.
- **Pakphos** : né le 4 Avril 2008, en partenariat avec le Groupe pakistanais FUJI, cette unité permet d'assurer la fabrication et la commercialisation d'acide phosphorique.
- **Bengue** : né le 19 mars 2009, en partenariat avec la société brésilienne BUNGE, pour la fabrication et la commercialisation d'acide phosphorique et d'engrais.

4. Domaines d'activités :

a. Production d'acide sulfurique :

L'acide sulfurique est obtenu par mise en présence de trioxyde de soufre et d'eau, c'est un liquide lourd, huileux, corrosif et soluble dans l'eau.

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

Le procédé exploité au niveau du complexe industriel OCP Jorf Lasfar selon le mécanisme réactionnel suivant :

- La combustion: $S + O_2 \rightarrow SO_2$
- La conversion: $SO_2 + \frac{1}{2} O_2 \rightleftharpoons SO_3$
- L'absorption: $SO_3 + H_2O \rightleftharpoons H_2SO_4$

Ces différentes réactions sont de type exothermique ($\Delta H < 0$). Une grande partie de cette énergie est récupérée sous forme de vapeur à haute pression et utilisée pour la production d'électricité.



Figure 2 : Atelier Sulfurique

b. Production d'acide phosphorique :

L'acide phosphorique est un produit incolore et soluble dans l'eau et l'éthanol. Le procédé de fabrication de l'acide phosphorique utilisé c'est par voie humide, dans lequel l'acide est obtenu par attaque directe du phosphate minéral par un acide fort (Acide sulfurique).

c. Production des engrais :

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

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

- Triple super phosphate (TSP) : Engrais simple à un seul élément fertilisant (phosphate) ;

- Amono-sulfo-phosphorique (ASP), mono-ammonium phosphate (MAP) et diammoniacphosphate (DAP) : Engrais binaires à deux éléments fertilisants (phosphore et azote) ;
- NPK : Engrais complexe qui renferme les trois éléments fertilisants nutritifs primaires. Il est directement désigné par son pourcentage en azote, en phosphate sous forme de P_2O_5 et potassium sous forme de K_2O .

d. Traitement des eaux douces :

La qualité de l'eau qui alimente une chaudière est un élément primordial pour le bon fonctionnement des chaudières qui se trouvent dans les ateliers de production de l'acide phosphorique, de l'acide sulfurique et la centrale thermique. Cette eau est utilisée pour produire de la vapeur. La pression de la vapeur utilisée (0,5 - 500 bar) détermine la température et la capacité énergétique, mais aussi la qualité de l'eau que l'on doit utiliser.

Dans l'industrie du phosphate, le processus utilisé est très complexe nécessitant la présence de plusieurs éléments tel que l'eau de mer, l'eau brute et de l'eau déminéralisée ainsi que des équipements innovés et des méthodes techniques surtout au niveau de la qualité de l'eau, d'où vient l'idée d'installer une station du traitement d'eau douce TED au niveau du complexe Jorf Lasfar à El Jadida.

III. Description du procédé du traitement des eaux douces :

L'unité du traitement des eaux douces comprend une filière de filtration, de désiliciage et de polissage, ainsi que les postes de pompage, de stockage et de réactifs nécessaires.

1. Filtration de l'eau brute :

Cette filtration a pour but la réduction, d'une part des matières en suspension contenues dans l'eau brute, et d'autre part, des matières organiques et du chlore libre.

Elle comprendra quatre chaînes de filtration, chacune d'elle comprend : un filtre à sable et un filtre à charbon actif.

a. Filtration primaire sur filtre à sable :

C'est un filtre comprenant trois couches successives superposées l'une sur l'autre: une couche de sable, une couche de quartz et une couche support en silex.

Le rôle de ce filtre est d'éliminer les matières en suspension qui présentent dans l'eau.

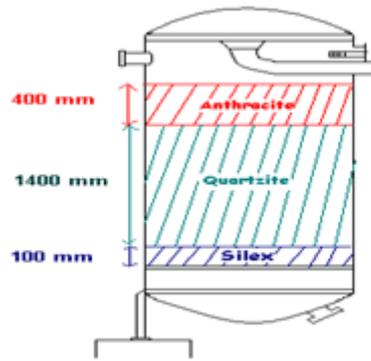


Figure 3 : Filtre à sable

b. Filtration secondaire sur filtre à charbon actif :

La filtration sur charbon actif est adaptée pour éliminer en continu les composés tel que :

- Les matières organiques ;
- Les matières en suspension qui ont été échappées à la filtration ;
- Cl_2 .

Une partie d'eau filtrée alimente un bac intermédiaire pour subir une javellisation afin d'assurer l'alimentation de tout le complexe en eau potable. Les filtres à sable et à charbon doivent être lavés régulièrement afin d'éviter le colmatage de ces filtres par l'élimination des matières en suspension captées par ces derniers.

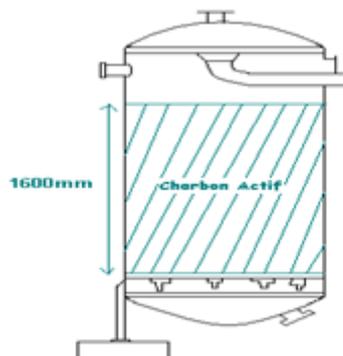


Figure 4 : Filtre à charbon actif

2. Désiliciage de l'eau filtrée :

Cette étape constitue la déminéralisation à partir de l'eau préalablement filtrée.

La déminéralisation consiste à fixer les ions de silice contenus dans l'eau à traiter sur des corps doués de propriétés particulière : les résines.

3. Polissage de l'eau désiliciée :

Cette étape constitue le traitement de finition d'une eau composée par un mélange :

- D'eau désiliciée ;
- De retour de condensats froids et chauds.

Parfois l'existence des contaminations au niveau des conduites peut causer l'emploi d'une eau qui contient une grande quantité d'alcalinité qui est associée aux carbonates (CO_3^{2-}), aux bicarbonates (HCO_3^-) et aux hydroxydes (OH^-) dans l'industrie, ceci a des conséquences graves pour les chaudières de l'usine.

Les phénomènes qui peuvent résulter sont : le colmatage et la corrosion dans des différents endroits du complexe, c'est pour ces raisons que le laboratoire central procède à l'analyse de l'alcalinité des différentes eaux du procédé.

IV. Présentation du laboratoire central :

L'exploitant d'une usine doit savoir à tout moment, la composition quantitative aussi bien que qualitative des matières premières, qui entrent dans le procédé de fabrication. D'après les données de l'analyse, il peut utiliser au mieux des matières premières, écarter les inconvénients au cours de la fabrication et agir sur la qualité du produit fini qui est l'ultime étape du processus industriel.

Dans ce cadre, le laboratoire assure le contrôle chimique, granulométrique et physique de la qualité des produits à des différentes phases de processus.

Pour effectuer une analyse, le laboratoire dispose d'un éventail de méthodes d'analyses qui sont en général des normes internationales, ou des méthodes développées au sein de l'entreprise OCP.

2^{ème} Chapitre : Notions

statistiques

I. Validation d'une méthode d'analyse :

1. Définition :

La validation d'une méthode fait partie du processus de mise en œuvre d'une nouvelle technique d'analyse, il s'agit d'un objectif important pour le laboratoire central du fait de la mise en place des systèmes d'assurance qualité. C'est ainsi un moyen d'assurer une totale crédibilité auprès des clients et de pouvoir travailler dans un climat de totale confiance.

La méthode d'analyse correspond à l'ensemble des opérations nécessaires pour effectuer l'analyse du paramètre à doser.

2. Critères de la validation :

Les critères de validation les plus souvent étudiés sont :

- Exactitude de la méthode ;
- Justesse ;
- Fidélité ;
- Répétabilité ;
- Reproductibilité ;
- Limite de détection et limite de quantification.

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

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

*** Exactitude de la méthode :**

Exactitudes : Erreur systématique (biais) d'une valeur obtenue / valeur considérée comme exacte.

L'exactitude de la méthode est vérifiée sur des échantillons de valeur de référence et selon un écart maximal acceptable issu d'une exigence réglementaire ou normative ou fixée par le client ou le laboratoire.

*** Biais :**

Un biais est un écart entre la vraie valeur d'une variable inobservable et la valeur estimée statistiquement.

*** Justesse (NF ISO 5725-1) :**

Etroitesse d'accord entre la valeur moyenne obtenue à partir d'une large série des résultats d'essais et une valeur de référence acceptée. Pour évaluer la justesse il faut disposer de

références. Les valeurs de référence acceptées peuvent provenir : d'un matériau de référence, d'une valeur fournie par une méthode de référence.

✱ **Fidélité (NF ISO 5725-1) :**

Etroitesse d'accord entre des résultats d'essai indépendants obtenus sous des conditions stipulées.

✱ **Répétabilité :**

Fidélité sous des conditions de répétabilité.

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

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

✱ **Fidélité intermédiaire :**

La fidélité intermédiaire exprime la variabilité intra-laboratoire où les résultats d'essai sont obtenus par la même méthode sur des individus d'essais identiques dans le même laboratoire avec des changements de conditions, parmi lesquelles : personne, étalonnage, équipements, environnement, temps écoulé entre mesures.

✱ **Reproductibilité :**

Fidélité sous des conditions de reproductibilité.

- **Conditions de reproductibilité (NF ISO 5725-1) :**

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

✱ **Limite de détection :**

La limite de détection est la plus petite concentration ou teneur de l'analyte pouvant être détectée, avec une incertitude acceptable, mais non quantifiée dans les conditions expérimentales décrites de la méthode.

* La limite de quantification :

Plus petite grandeur d'un analyte à examiner dans un échantillon pouvant être déterminée quantitativement dans des conditions expérimentales décrites dans la méthode avec une exactitude définie.

* Incertitude :

L'incertitude, au sens large, d'une mesure est la zone au sein de laquelle se trouve probablement la valeur vraie.

Cette zone reflète la qualité d'un mesurage, d'un instrument ou d'une méthode employée. C'est donc un indicateur de qualité.

Le résultat de mesure est un ensemble de valeurs attribuées à un mesurande, en particulier des informations sur l'incertitude de mesure qui permet d'indiquer quel est l'intervalle des valeurs probables du mesurande.

L'incertitude de mesure est une part importante du travail expérimental réside dans l'estimation d'un intervalle de confiance sera associé à un niveau de confiance donné exprimé en %.

L'incertitude de mesure composée calculée comme la somme quadratique de la composante d'incertitude de la reproductibilité inter-laboratoires et de la composante d'incertitude associée au biais de la méthode et du laboratoire est multipliée par un facteur d'élargissement égal à 2 pour obtenir l'incertitude élargie à un niveau de confiance d'environ 95%.

3. Procédure de validation :

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

Cette norme recommande de suivre quatre plans d'expériences.

- Le plan A : Etude de la fonction d'étalonnage.
- Le plan B : Etude de la Limite de Quantification présumée.

- Le plan C : Etude des rendements.
- Le plan D : Etude de l'exactitude.

Chaque plan est caractérisé par un certain nombre d'essais à réaliser que l'on devra ensuite valider au moyen de tests statistiques.

✱ Plan A :

Le plan d'expérience de type A caractérise la linéarité. Ce plan permet d'évaluer une fonction d'étalonnage dans un domaine considéré par un test de comparaison. En effet, il compare l'erreur du modèle observée par rapport à l'erreur expérimentale observée sinon il compare les biais observés à des Ecarts Maximaux Acceptables (EMA) qui sont les critères d'acceptation de l'étude de la linéarité.

✱ Plan B :

L'objectif est de vérifier qu'une Limite de Quantification présumée est acceptable dans une matrice considérée.

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

$$\overline{z}_{LQ} - 2 \times s_{LQ} > LQ - 60 \% \times LQ.$$

$$\overline{z}_{LQ} + 2 \times s_{LQ} < LQ + 60 \% \times LQ.$$

Equation : Inégalités du plan B

Si au moins une des deux inégalités n'est pas vérifiée alors la LQ n'est pas vérifiée.

✱ Plan C :

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.

Si le rendement moyen pour chaque niveau est compris entre 90% et 110% (ce qui équivaut à une erreur de 10%), le rendement de la méthode est considéré comme correct.

Dans le cas contraire, le laboratoire devra tenir compte, dans le calcul des incertitudes, du biais introduit par l'absence de correction du rendement.

✱ Plan D :

L'étude de l'exactitude porte sur l'évaluation de la fidélité intermédiaire et du biais par rapport à des valeurs qui servent de référence. Elle est vérifiée sur des échantillons de valeur de référence

et selon un EMA issue d'une exigence réglementaire, normative ou fixée (par le client ou le laboratoire).

II. Notions statistiques :

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

1. La moyenne :

La moyenne arithmétique d'une variable notée \bar{X} est le rapport entre la somme des valeurs prises par la variable et le nombre total de mesures effectuées.

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

2. La variance :

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

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

3. Ecart type :

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

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

*3^{ème} Chapitre : Validation de la
méthode volumétrique de détermination
de l'alcalinité des eaux*

1. Introduction :

Cette partie du rapport contient une présentation du sujet traité, et son planning. On s'intéresse aussi bien à l'étude de la limite de quantification, du rendement et d'incertitude en se basant sur les résultats issus des différents essais qui ont été réalisés.

2. Planning du sujet :

Ce sujet contient 4 parties :

- 1^{ère} partie : La mise au point de la méthode potentiométrique de détermination de l'alcalinité des eaux.
- 2^{ème} partie : Révision de la méthode volumétrique de détermination de l'alcalinité des eaux suivant le modèle en vigueur.
- 3^{ème} partie : La validation de cette méthode par évaluation de ses paramètres de performance selon la procédure interne P-5.4-VMA-01 issue de la « NF T 90 210 ».
- 4^{ème} partie : L'évaluation de l'incertitude de la méthode volumétrique.

I. La mise au point de la méthode potentiométrique de détermination de l'alcalinité des eaux :

1. Introduction :

Dans le cadre de l'automatisation des données, un système de gestion de l'information des laboratoires (LIMS) a été mis en œuvre qui est un système installé sur ordinateur doté d'un logiciel qui permet la saisie électronique, le calcul et la diffusion de données, souvent reçues directement depuis les appareils analytiques. Ce système a donné place à un nouvel appareil nommé titreur automatique METTLER TOLEDO G20 (figure 5).



Figure 5 : Titreur automatique multi-paramètres (TAC)

Du coup, nous avons proposé d'orienter l'ensemble de nos tests vers cet appareil qui permet d'effectuer des titrages quotidiens à partir d'un seul instrument en ajoutant des raccourcis spécifiques sur le homescreen.

Le personnel de laboratoire est ainsi déchargé des opérations de routine et les déterminations peuvent être effectuées plus rapidement et plus fidèlement, car les erreurs humaines diminuent fortement et le contact avec des produits chimiques dangereux est réduit au minimum. Il est possible de travailler sans surveillance et les échantillons peuvent être analysés 24 heures sur 24, par des opérateurs se relayant. Grâce à l'allongement des périodes sans surveillance, l'opérateur peut se consacrer à des tâches plus exigeantes, ce qui augmente la productivité du laboratoire d'analyse.

2. Appareillage :

- Titreur de marque Mettler Toledo, modèle G20 ;
- Une électrode combinée pour la mesure du pH.

3. Réactifs :

- **Acide sulfurique** (H_2SO_4 , solution à 0.04N) : Diluer 40 ml \pm 0,1 ml d'acide sulfurique (1N) à 1 000 ml.
- **Solutions tampons** à pH de 4, 7 et 10 pour étalonner l'appareil.

4. Mode opératoire :

- Rincer l'électrode et l'agitateur avec de l'eau distillée ;
- Mettre l'échantillon dans le bécher ;
- Démarrer l'appareil ;
- Lorsque le titrage de l'alcalinité est terminé, écrire la valeur.

5. Expression des résultats :

L'inconvénient c'était le fait que cet appareil est toujours en phase de test au laboratoire central du groupe OCP. Du coup, malgré que l'ensemble des ingénieurs présents dans le laboratoire ait essayé d'adapter ce titreur à nos tests, c'était en vain, fournissant le résultat suivant :

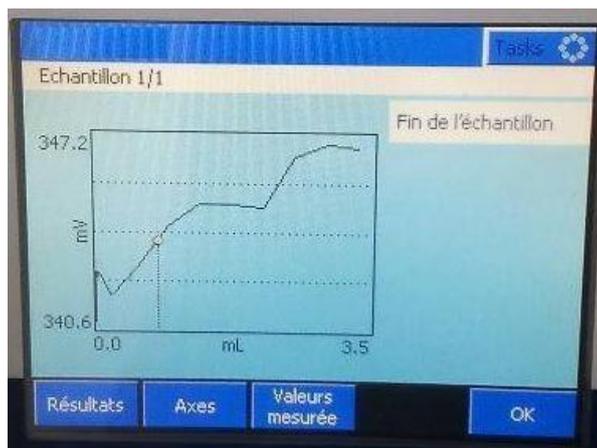


Figure 6 : Résultat du titreur automatique

Raison pour laquelle, nous nous sommes limités aux tests manuels, laissant les ingénieurs du laboratoire programmer le titreur.

II. Révision de la méthode volumétrique de détermination de l'alcalinité des eaux suivant le modèle en vigueur :

1. Type de la méthode :

Application de la norme NF EN ISO 9963-1.

2. Principe :

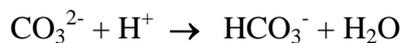
Les mesures de l'alcalinité sont basées sur la neutralisation d'un certain volume d'eau par une solution d'acide étalonnée à des valeurs fixes, de points de virage de 8,3 à 4,5. Les points de virage, qui sont déterminés visuellement à l'aide des indicateurs colorés, sont les points d'équivalence sélectionnés pour les déterminations des trois composants principaux: hydrogencarbonates, carbonates et hydroxydes.

Le point de virage pH 8,3 s'approche par approximation des concentrations équivalentes de carbonate et du dioxyde de carbone et représente le titrage d'environ tous les hydroxydes et de la moitié des carbonates présents : c'est le **titre alcalimétrique TA**.

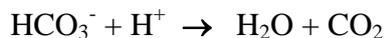
Le point de virage pH 4,5 s'approche par approximation du point d'équivalence pour les ions hydrogène et l'hydrogencarbonate et permet la détermination de l'alcalinité totale de l'échantillon : c'est le **titre alcalimétrique complet TAC**.

En présence de bleu de méthyle (pH = 8.3), par dosage par une solution d'un acide fort H_2SO_4 , on va donc avoir :





En présence de méthyl orange, on aura les réactions suivantes :



Le virage du méthyl orange est produit dès que le $\text{pH} < 4.4$, c'est-à-dire dès qu'il apparaît un excès d'acide fort dans le milieu

3. Objet et domaine d'application :

Cette méthode est destinée à l'analyse de l'alcalinité de l'eau naturelle et traitée, de l'eau résiduaire et peut être directement utilisée pour les eaux ayant une concentration d'alcalinité jusqu'à 20 mmol/l. Pour les échantillons contenant des concentrations supérieures d'alcalinité, il convient de prendre une portion d'essai plus faible pour l'analyse.

4. Référence :

Norme NF EN ISO 9963-1 de 1996.

5. Réactifs :

Les réactifs nécessaires sont :

- **Acide sulfurique** (H_2SO_4 , solution à 0.04N) : Diluer 40 ml \pm 0,1 ml d'acide sulfurique (1N) à 1 000 ml.
- **Bleu de méthyle** : 0.1g de bleu de méthyle en poudre dans 100ml d'alcool.
- **Méthyl orange (Hélianthine)** : 0.1g d'hélianthine en poudre dans 100 ml d'alcool éthylique.

Réactif	Pictogramme	Mention d'avertissement	Mention de danger
Acide sulfurique		Danger	H314 : Provoque des brûlures de la peau et des lésions oculaires graves.
Bleu de méthyle		Attention	H302 : Nocif en cas d'ingestion.
Méthyl orange (Hélianthine)	Non applicable	Non applicable	Non applicable

Tableau 1 : Fiche de données de sécurité des réactifs

4. Appareillage :

Le matériel nécessaire au dosage est :

- Matériel courant de laboratoire ;
- Burette de 25 ml graduée au 1/10.

5. Mode opératoire :

a. Prise d'essai :

- Prélever un volume de 100 ml d'eau à analyser si le titre alcalimétrique complet est inférieur à 10 méq/l.

Si le titre alcalimétrique est supérieur à 10 méq/l, prélever un volume plus petit que 100 ml et l'ajuster à 100ml avec de l'eau distillée.

- Placer la prise d'essai dans un erlenmeyer à col large de 250 ml.

b. Titre alcalimétrique TA :

Ajouter une à deux gouttes de bleu de méthyle à la prise d'essai.

- Si la solution reste incolore le TA est nul.
- Si la solution prend une coloration bleue, neutraliser avec l'acide sulfurique en agitant jusqu'à décoloration complète de la solution (pH est environ 8.3).

Noter le volume V1 lu à la burette.

c. Titre alcalimétrique complet TAC :

- Ajouter deux gouttes de l'indicateur méthyl orange à la prise d'essai déjà utilisée pour le TA.
- Continuer lentement la neutralisation avec le même acide en agitant constamment jusqu'au virage du jaune au jaune orangé. Le pH est alors de l'ordre de 4.3.
- Noter le volume final V2 lu sur la burette.

6. Expression des résultats :

Le TA et le TAC sont exprimés :

- En **degré français** par les expressions suivantes :

$$\text{TA} = \frac{V1 \cdot N \cdot 5000}{V}$$

$$\text{TAC} = \frac{V2 \cdot N \cdot 5000}{V}$$

- En **még/l** par les expressions suivantes :

$$\text{TA} = \frac{V1 \cdot N \cdot 1000}{V}$$

$$TAC = \frac{V2 * N * 1000}{V}$$

Avec :

- V : Le volume en ml de la prise d'essai d'eau à analyser.
- V1 : Le volume d'acide en ml lu pour la première neutralisation.
- V2 : Le volume total d'acide en ml lu sur la burette après la seconde neutralisation.
- N : la normalité de la solution d'acide utilisée.

7. Contrôle qualité :

L'essai de contrôle s'effectue par l'utilisation d'un échantillon d'eau connu (issu des essais inter laboratoires) dans les mêmes conditions d'analyses que l'échantillon à analyser. Le résultat est reporté sur une carte de contrôle élaborée chaque mois.

III. La validation de la méthode volumétrique :

Selon le protocole d'évaluation des performances d'une méthode dans un laboratoire issu de la NF T 90-210, les paramètres à évaluer pour une méthode normalisée utilisée dans son domaine d'application sont : la fonction d'étalonnage, la limite de quantification et le rendement.

Dans la logique que quelques paramètres de validation peuvent ne pas s'appliquer à certaines méthodes et/ou à des domaines d'application et à des modèles d'appareillage utilisé, l'étude de la fonction d'étalonnage sera sans objet pour cette analyse.

Nous ne détaillerons pas les calculs statistiques dans ce rapport, mais nous contenterons de les appliquer. En effet, les tests statistiques sont réalisés par des feuilles de calcul sur « Excel » qui ont été élaborées et vérifiées par un personnel du laboratoire central.

1. Plan B : Vérification de la limite de quantification:

La norme ISO 9963-1 prescrit une limite inférieure de 0,4 mmol/l (2 °F). La vérification de cette limite de quantification a été réalisée à l'aide d'une solution de NaOH à 0,4 mmol/l, en analysant 2 fois par jour pendant 5 jours.

- Organisation des essais :

Une analyse est alors réalisée dans des conditions de fidélité intermédiaire, puis des tests statistiques sont effectués à partir des valeurs d'informations.

Les données sont rassemblées dans le tableau suivant :

Conditions de fidélité intermédiaire des séries	Résultats du matériau de référence dans une série (°F)		Nombre de répétitions	Moyenne	Variance des séries
	n°1	n°2			
Série	n°1	n°2	Ri	\bar{z}_i	Si ²
J1	1,68	1,70	2	1,69	0,000
J2	1,66	1,68	2	1,67	0,000
J3	1,67	1,66	2	1,67	0,000
J4	1,68	1,69	2	1,69	0,000
J5	1,70	1,69	2	1,70	0,000

Ci-après nous résumons les résultats statistiques :

Moyenne générale \bar{z}	1,68100
Ecart-type de fidélité intermédiaire : S ^{FI}	0,01492
CV de fidélité intermédiaire CVFI en %	0,9%
$\bar{z} + 2 \times s_{FI}$	1,7108
$\bar{z} - 2 \times s_{FI}$	1,6512
Conclusion :	Sur le matériau de référence, l'exactitude de la méthode est vérifiée

Tableau 2 : Résultats du calcul de la limite de quantification

- **Interprétation :**

On a : $\bar{z} - 2 \times s_{FI} = 1,6512$

Et : $LQ_{-60\%} * LQ = 0,8$

Donc : $\bar{z}_{LQ} - 2 \times s_{LQ} > LQ_{-60\%} \times LQ.$

On a : $\bar{z} + 2 \times s_{FI} = 1,7108$

Et : $LQ_{+60\%} * LQ = 3,2$

Donc : $\bar{z}_{LQ} + 2 \times s_{LQ} < LQ_{+60\%} \times LQ.$

Puisque les deux inégalités sont vérifiées alors la limite de quantification est vérifiée.

2. Plan C : L'étude de rendement :

- Organisation des essais :

Pour cette étude, nous réalisons 3 niveaux d'ajout de NaOH à 0.01N sur un échantillon d'eau de chaudière de la centrale thermique de TAC connu, et 5 séries sur chaque niveau afin de les analyser dans des conditions de fidélité intermédiaire. Les niveaux correspondent à 20%, 50% et 80% du maximum du domaine d'application.

Les résultats obtenus sont présentés comme suivant avec :

$$\text{R} (\%) = \frac{\text{teneur retrouvée} - \text{teneur initiale}}{\text{teneur ajoutée}} * 100$$

$$\text{CV}_{\text{FI}} (\%) = \frac{\text{SFI}}{\text{moyenne générale } \bar{R}}$$

a. Etude du rendement en fidélité intermédiaire sur un niveau bas du domaine :

Conditions de fidélité intermédiaire des séries	Teneur initiale avant ajout (°F)	Teneur Ajoutée (°F)	Teneur retrouvée (°F)	
			1	2
J1	21,700	5,000	26,450	26,500
J2	21,700	5,000	27,000	26,700
J3	21,700	5,000	26,900	27,100
J4	21,700	5,000	26,890	26,700
J5	21,700	5,000	26,800	27,000

Série	Rendements en %		Nombre de répétitions	Rendement moyen \bar{R}_i	Variance des séries S_i^2
	1	2			
J1	95,0	96,0	2	95,50	0,500
J2	106,0	100,0	2	103,00	18,000
J3	104,0	108,0	2	106,00	8,000
J4	103,8	100,0	2	101,90	7,220
J5	102,0	106,0	2	104,00	8,000

Moyenne générale \bar{R}	102,08000
Ecart-type de fidélité intermédiaire : S_{FI}	4,46979
CV de fidélité intermédiaire CV_{FI} en %	4,4%

Tableau 3 : Résultats du calcul du rendement (niveau bas)

b. Etude du rendement en fidélité intermédiaire sur un niveau moyen du domaine :

Conditions de fidélité intermédiaire des séries	Teneur initiale avant ajout (°F)	Teneur Ajoutée (°F)	Teneur retrouvée (°F)	
			1	2
J1	43,700	10,000	54,200	53,900
J2	43,700	10,000	54,000	53,800
J3	43,700	10,000	53,750	53,900
J4	43,700	10,000	53,900	54,100
J5	43,700	10,000	54,150	53,850

Série	Rendements en %		Nombre de répétitions	Rendement moyen	Variance des séries
	1	2			
J1	105,0	102,0	2	103,50	4,500
J2	103,0	101,0	2	102,00	2,000
J3	100,5	102,0	2	101,25	1,125
J4	102,0	104,0	2	103,00	2,000
J5	104,5	101,5	2	103,00	4,500

Moyenne générale \bar{R}	102,6
Ecart-type de fidélité intermédiaire : S_{FI}	1,7
CV de fidélité intermédiaire CV_{FI} en %	1,6%

Tableau 4 : Résultats du calcul du rendement (niveau moyen)

c. Etude du rendement en fidélité intermédiaire sur un niveau haut du domaine :

Conditions de fidélité intermédiaire des séries	Teneur initiale avant ajout (°F)	Teneur Ajoutée (°F)	Teneur retrouvée (°F)	
			1	2
J1	71,800	20,000	91,900	92,100
J2	71,800	20,000	92,200	92,100
J3	71,800	20,000	90,800	91,000
J4	71,800	20,000	91,750	91,900
J5	71,800	20,000	92,000	91,860

Série	Rendements en %		Nombre de répétitions	Rendement moyen	Variance des séries
	1	2			
J1	100,5	101,5	2	101,00	0,500
J2	102,0	101,5	2	101,75	0,125
J3	95,0	96,0	2	95,50	0,500
J4	99,8	100,5	2	100,13	0,281
J5	101,0	100,3	2	100,65	0,245

Moyenne générale $\bar{\bar{R}}$	99,8
Ecart-type de fidélité intermédiaire : S_{FI}	2,5
CV de fidélité intermédiaire CV_{FI} en %	2,5%

Tableau 5 : Résultats du calcul du rendement (niveau haut)

- Conclusion :

Dans notre cas, on observe que le rendement moyen pour chaque niveau est compris entre 90% et 110%, donc le rendement de la méthode est considéré correct.

IV. L'évaluation de l'incertitude de la méthode volumétrique :

Selon la norme internationale NF ISO 11352, le mode opératoire pour l'estimation de l'incertitude de mesure se compose des étapes illustrées schématiquement à la figure 7.

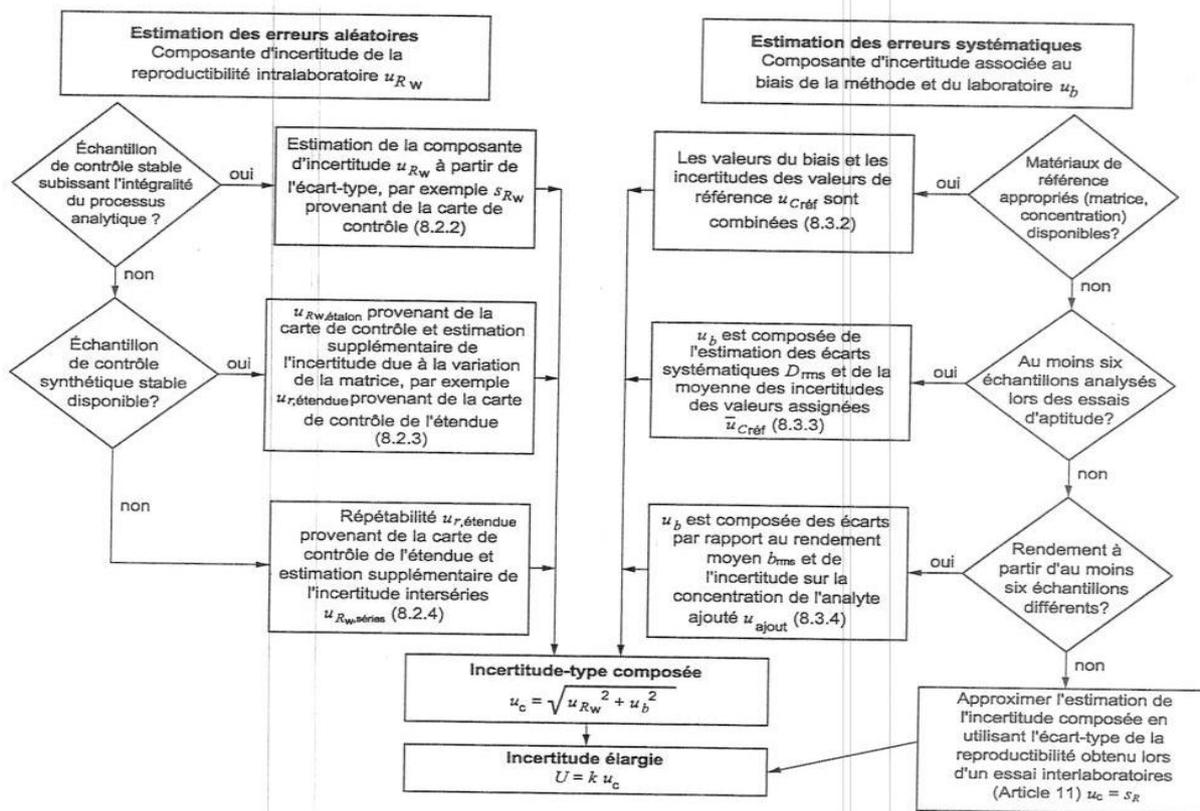


Figure 7 : Schéma du protocole d'estimation de l'incertitude de mesure

1. Estimation de l'incertitude de mesure basée sur les données issues des différents essais inter-laboratoires :

L'étude a été réalisée sur des échantillons inter-laboratoires matrice « EAU » qui ont été reçus du Bureau Interprofessionnel d'Etudes Analytiques BIPEA qui est une association qui contribue à évaluer la performance des laboratoires analytique à court, moyen et long terme.

Les données et les résultats sont rassemblés dans le tableau suivant :

Essai	N° Essai BIPEA	X (°F)	\bar{X} (°F)	D _i (°F)	D _{i, rel} (%)	S _{R, i, rel}	P _{x, i}	U _{Créf, i, rel}
1	138-10/2015, 3-10/2015, 1-10/2015	21,8	21,9	0,1	0,45	0,4	71	0,059
2	140-2/2016, 5-2/2016, 2-2/2016	30	29,9	-0,1	-0,33	0,7	78	0,099
3	66-3/2016, 5-3/2016	19,7	19,6	-0,1	-0,50	0,5	63	0,078
4	139-12/2015, 4-12/2015	36,4	33,6	-2,8	-7,69	0,7	70	0,104
5	01/12/2015	25,2	23,9	-1,3	-5,15	1,2	52	0,208
6	64-12/2015, 4-12/2015	36,2	33,5	-2,7	-7,45	1,1	54	0,187

Rapport-gratuit.com
 LE NUMERO 1 MONDIAL DU MÉMOIRES

Avec :

- **X** : valeur assignée par le laboratoire central à l'échantillon lors de la comparaison inter-laboratoire.
- \bar{X} : valeur moyenne des résultats d'essai inter-laboratoire donnée par BIPEA.
- **D_i** : différence entre la moyenne \bar{X} et la valeur assignée X.
- **D_{i,rel}** : différence relative en pourcentage $D_{i,rel} = \frac{\bar{X} - X}{X} * 100$
- **S_{R, i, rel}** : écart type de la reproductibilité obtenu lors de la comparaison inter-laboratoire pour l'échantillon i.
- **P_{x, i}** : incertitude relative de la valeur assignée à l'échantillon lors de la comparaison inter-laboratoire.
- Comme la moyenne a été utilisée comme valeur consensuelle, les incertitudes individuelles sont calculées comme suit : $U_{Créf, i, rel} = 1,25 * \frac{SR_{i,rel}}{\sqrt{P_{x,i}}}$

2. Calcul de la composante d'incertitude de la reproductibilité inter-laboratoire :

Notre évaluation a été réalisée selon l'approche basée sur des données de validation et contrôle qualité, qui représentent la reproductibilité dans le laboratoire.

Échantillon	Répétitions (°F)		Mesure	
	essai 1	essai 2	S _{fidélité,i}	VAR _{fidélité,i}
J1	20,50	20,40	0,07	0,005
J2	19,15	19,26	0,08	0,006
J3	19,66	19,90	0,17	0,029
J4	19,43	19,70	0,19	0,036
J5	20,57	20,48	0,06	0,004
J6	18,99	19,37	0,27	0,072
J7	19,40	20,13	0,52	0,266
J8	21,16	21,68	0,37	0,135
J9	18,94	18,89	0,04	0,001
J10	19,08	19,27	0,13	0,018

Valeur moyenne de 20 séries : $\bar{X} = 19,798^{\circ}\text{F}$

Ecart-type : $S = 0,177$

Coefficient de variation : $CV = U_{RW,rel} = \sqrt{\frac{\sum VAR_{fidélité,i}}{10}} = U_{échantillon} = 0,2395^{\circ}\text{F}$

3. Calcul de la composante d'incertitude associée au biais de la méthode et du laboratoire :

Pour déterminer la composante d'incertitude associée au biais de la méthode et du laboratoire U_b , deux composantes doivent être déterminées : la moyenne quadratique des différences D_{rms} et l'incertitude moyenne des valeurs assignée $\bar{U}_{Créf}$.

La moyenne quadratique relative des différences $D_{rms,rel}$ est calculée comme suit :

$$\begin{aligned} D_{rms,rel} &= \sqrt{\frac{\sum D_i \text{ rel}^2}{N_{ilc}}} = \sqrt{\frac{(0,45\%)^2 + (-0,33\%)^2 + (-0,50\%)^2 + (-7,69\%)^2 + (-5,15\%)^2 + (7,45\%)^2}{6}} \\ &= 0,0486 \\ &= 4,86\% \end{aligned}$$

L'incertitude moyenne des valeurs assignées est calculée comme suit :

$$\bar{U}_{Créf} = \frac{\sum U_{Créf\ i}}{N_{ilc}}$$

Pour le calcul de l'incertitude moyenne relative des valeurs assignées, les valeurs de $U_{Créf, i, rel}$ fournies dans le tableau sont divisées par un facteur de 100 (étant donné que les valeurs sont exprimées en pourcentage) :

$$\begin{aligned} \bar{U}_{Créf, rel} &= \frac{0,059 + 0,099 + 0,078 + 0,104 + 0,208 + 0,187}{6} \\ &= 0,1225 \\ &= 12,25\% \end{aligned}$$

Enfin, la composante d'incertitude relative associée au biais de la méthode et du laboratoire $U_{b,rel}$ est calculée comme suit :

$$\begin{aligned} U_{b,rel} &= \sqrt{D_{rms,rel}^2 + U_{Créf,rel}^2} \\ &= \sqrt{0,0486^2 + 0,1225^2} \\ &= 0,1317 \\ &= 13,17\% \end{aligned}$$

4. Calcul de l'incertitude composée relative U_{Crel} :

L'incertitude composée relative est calculée comme suit :

$$\begin{aligned} U_{Crel} &= \sqrt{U_{RW,rel}^2 + U_{b,rel}^2} \\ &= \sqrt{0,2395^2 + 0,1317^2} \\ &= 0,2733 \\ &= 27,33\% \end{aligned}$$

5. Calcul de l'incertitude élargie relative U_{rel} :

Incertitude élargie relative est calculée en appliquant un facteur d'élargissement $k=2$

$$\begin{aligned}U_{rel} &= k * U_{C,rel} \\ &= 2 * 0,2733 \\ &= 0,5466 \\ &= 54,66\%\end{aligned}$$

A l'aide des résultats obtenus, on observe que la valeur vraie ou conventionnellement vraie se trouve dans un intervalle de confiance d'environ 55% à 95%.

Conclusion

Le présent travail consistait à faire une étude de validation de la méthode volumétrique de détermination de l'alcalinité des eaux.

Avant d'aborder cette étude, on a essayé d'étudier une nouvelle méthode potentiométrique de détermination de l'alcalinité des eaux en utilisant un titreur automatique de METTLER TOLEDO G20, on a rencontré un problème d'affichage des résultats (logiciel, écran...) donc on s'est limité à la validation de la méthode volumétrique de détermination de l'alcalinité des eaux.

Concernant la validation de la méthode volumétrique, on a utilisé un ensemble de tests afin d'évaluer les différents paramètres de validation suivant la procédure de validation.

A l'aide des résultats obtenus, on peut constater que :

- La limite de quantification présumée par la norme ISO 9963-1 qui est égale à $2^{\circ}F$ est vérifiée puisque les deux inégalités du plan B sont vérifiées.
- Le rendement de la méthode volumétrique est correct puisqu'il est compris entre 90% et 110%.
- L'incertitude de mesure correspond à un niveau de confiance d'environ 55% à 95%.

Avec ces résultats, on peut confirmer que la méthode interne MA-04-E.TA.V de détermination de l'alcalinité des eaux est apte pour être appliquée à l'analyse des eaux et ainsi que pour vérifier s'il existe des contaminations en attendant la mise en œuvre de la méthode potentiométrique.

BIBLIOGRAPHIE

- NF EN ISO 9963-1 (février 1996) - détermination de l'alcalinité totale et composite.
- NF EN ISO 9963-2 (janvier 1996) - détermination de l'alcalinité carbonate.
- Guide EURACHEM/ CITAC quantifier l'incertitude dans les mesures analytiques, (deuxième édition 2000).
- Guide pour la qualité en chimie analytique (édition 2002).
- MA-04-E TA V-03 2010 DETERMINATION DE L'ALCALINITE.
- NF T90-210 (2009) Protocole d'évaluation initiale des performances d'une méthode dans un laboratoire.
- MA-04-E TA V-03 2010 DETERMINATION DE L'ALCALINITE.
- NFISO11352 (FEVRIER 2013) Qualité de l'eau estimation de l'incertitude de mesure basée sur les données de validation et de contrôle qualité.

WEBOGRAPHIE

- www.ocpgroup.ma
- <http://bernard.pironin.pagesperso-orange.fr/aquatech/alcalinite.htm#1>
- http://www.memoireonline.com/02/09/1994/m_traitement-des-eaux-quot-traitement-de-de-leau-de-source-bousfer-ORAN1.html
- https://japan.mt.com/mt_ext_files/Editorial/Generic/2/UserCom_5_0x000248d200026358000406cb_files/UserCom_5_f.pdf