

Sommaire

INTRODUCTION :1

Chapitre I : Présentation de l'entreprise OCP

I.1. Centres d'Exploitation Minière :2

I.2. Activité du groupe OCP JORF LASFAR:2

I.2.1. Atelier sulfurique.....3

I.2.2. Atelier phosphorique.....3

I.2.3. Atelier des engrais.....4

Chapitre II :Description générale du procédé de fabrication des engrais

II.1. Généralité sur les engrais.....5

II.1.1. Définition des engrais.....5

II.1.2. Rôle des principaux éléments constituant les engrais.....5

II.1.3. Les différentes formes des engrais.....6

II.1.4. Terminologie et types des engrais.....6

II.2. descriptions de l'installation de production des engrais.....7

II.2.1. Procédé de fabrication.....7

II.2.2. Réaction.....8

II.2.3. Granulation.....10

II.2.4. séchage.....10

II.2.5. Classification granulométrique.....11

II.2.6. Le conditionnement du produit.....11

Chapitre III : Contrôle de qualité des engrais.

III.1. Les analyses effectuées12

III.1.1. Granulométrie.....12

III.1.2. Taux d'humidité.....13

III.1.3. Pourcentage d'azote.....14

III.1.4. Pourcentage de P_2O_515

Chapitre IV : La validation d'une méthode de la détermination de taux d'humidité dans les engrais.

IV.1. La validation.....	17
IV.1.1. Notions statistiques.....	18
IV.1.2. Critère de validation d'une méthode analytique.....	19
IV.1.2.1. Limite de détection	19
IV.1.2.2. Limite de quantification	19
IV.1.2.3. La fidélité.	20
IV.2. Partie expérimental et résultats statistiques	20
IV.2.1. Validation de la méthode de taux d'humidité	20
IV.2.1.1. La justesse	21
IV.2.1.2. La fidélité	22
IV.2.1.3. test de Fisher	24
IV.2.1.4. Limite de détection et limite de quantification	25
Conclusion.....	26
Bibliographie.....	27

Introduction

Afin d'améliorer la qualité des produits, pour faire face à la concurrence du marché, satisfaire aux exigences de normes internationales et prévenir aux besoins des clients, le service laboratoire d'analyse d'OCP JORF LASFAR vise à prouver la fiabilité des résultats analytiques obtenus.

La validation des méthodes d'analyses constitue l'une des étapes primordiales pour accéder à la réalisation de l'objectif prévu. Elle a comme objectif d'étudier et caractériser les performances et les limites des méthodes d'essai. Ceci pour prouver de façon logique qu'une méthode d'analyse donnée présente des résultats permettant de vérifier le respect des spécifications préétablies.

Le but de notre projet est de contribuer à la validation d'une méthode de détermination du taux d'humidité de di-ammonium de phosphate en se basant sur des techniques statistiques aidant à la prise de décision à partir des résultats expérimentaux effectués. Le présent sujet est composé de quatre chapitres.

Le chapitre I sera consacré à la présentation de l'Office Chérifien des phosphates et l'importance du pôle chimique de JORF LASFAR dans la production des engrais.

Le chapitre II est réservé à des généralités sur les engrais ainsi que la description du procédé de fabrication adopté par l'unité OCP JORF LASFAR.

Une étude des différentes analyses effectuées au sein du laboratoire d'analyse de l'OCP JORF LASFAR afin de contrôler la qualité de la production est présentée au chapitre III.

Enfin le chapitre IV est dédié à l'étude de la validation de la détermination du taux d'humidité dans le di-ammonium de phosphate. Cette partie comporte aussi des généralités sur les grandeurs statistiques.

Chapitre I

Présentation de l'entreprise OCP

Le sous sol marocain renferme les plus importants gisements des phosphates du monde (les plus grandes réserves mondiales).

L'OCP (**O**ffice **C**hérifien des **P**hosphates) est l'organisme national chargé de l'exploitation et de la commercialisation du minerai de phosphate et de ses dérivés (acide phosphorique, engrais), c'est un établissement public autonome fonctionnant dans les mêmes conditions qu'une entreprise privée à caractère industriel et commercial.

Les centres d'exploitation minière de l'OCP sont localisée à : KHOURIBGA, Ben guérir, Boucraà, et Youssoufia.

I.1. Activité du groupe OCP JORF LASFAR:

Le Complexe chimique de Jorf Lasfar est installé dans la région de Doukkala à 20 Km au Sud d'El Jadida comme illustre la figure suivante :



Figure I.1 : Situation géographique de complexe Jorf Lasfar

La figure I.2 présente le diagramme bloc de l'ensemble industriel de JORF LASFAR, il comprend trois ateliers : l'atelier sulfurique, l'atelier phosphorique, et l'atelier des engrais.

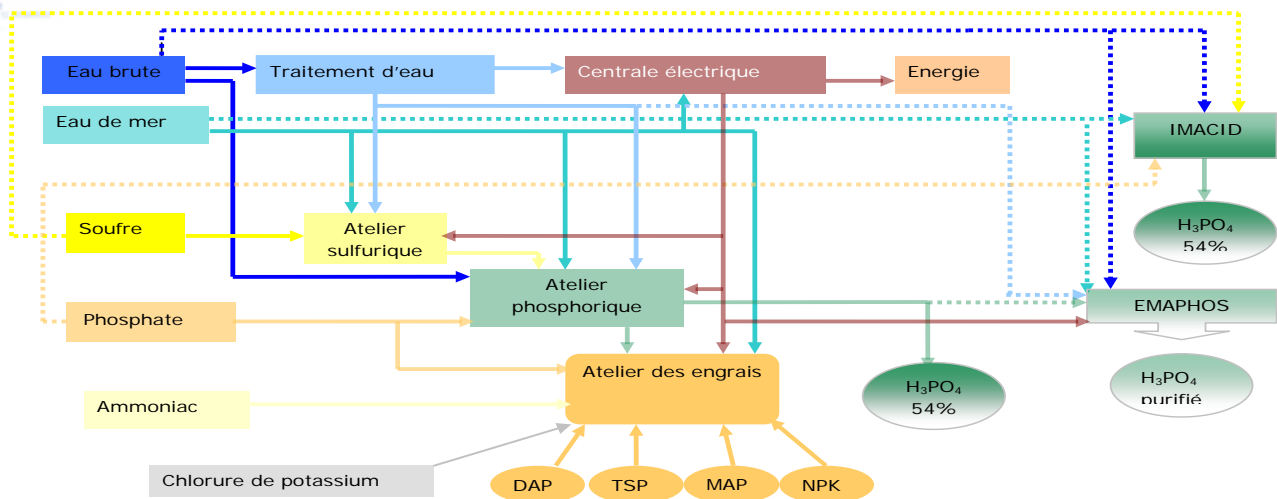


Figure I.2 : Diagramme bloc de l'ensemble industriel de Jorf Lasfar

I.1.1. Atelier sulfurique :

Cet atelier est destiné à la synthèse de l'acide sulfurique. La réaction de synthèse se fait en 3 étapes :

- **La combustion** pour synthétiser l'anhydride sulfureux (SO₂) à partir du soufre :



- **La conversion** qui consiste à convertir l'anhydride sulfureux (SO₂) en anhydride sulfurique (SO₃) :

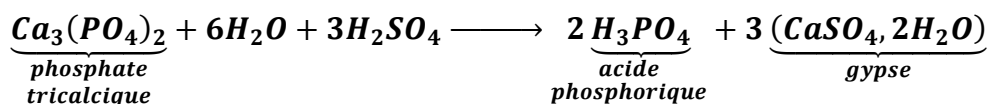


- **L'absorption** qui transforme l'anhydride sulfurique (SO₃) en acide sulfurique (H₂SO₄) :



I.1.2. Atelier phosphorique:

La fonction essentielle de cet atelier est la production d'acide phosphorique à partir de l'attaque du phosphate broyé par l'acide sulfurique selon la réaction suivante :



I.1.3. Atelier des engrais :

Dans cet atelier on procède à la fabrication des engrais chimiques, qui s'effectue en mélangeant l'acide phosphorique provenant de l'atelier phosphorique et l'acide sulfurique provenant de l'atelier sulfurique. Ce mélange conduit à la formation d'une bouillie à partir de laquelle on obtient les engrais suivants :

- MAP : Mono-ammonium phosphate.
- DAP : di ammonium de phosphate avec une teneur de 53% en P_2O_5 .
- TSP : triple superphosphate avec un seul élément fertilisant qui est le phosphate.
- ASP : ammonium superphosphate, c'est un engrais binaire avec deux éléments fertilisants qui sont le phosphate et l'azote.
- NPK : ammonium phosphate de potassium, c'est un engrais avec trois éléments fertilisants.

Chapitre II

Description générale du procédé de fabrication des engrais

II.1. Généralité sur les engrais :

II.1.1. Définition des engrais :

Les engrais ou **fertilisants minéraux** sont des composés chimiques qui ont pour rôle d'apporter aux plantes les éléments nutritifs dont elles ont besoin. Ces éléments peuvent exister naturellement dans le sol ou peuvent être apportés artificiellement sous forme :

- D'engrais immédiatement utilisés par la plante.
- de cations ou d'anions échangeables, fixés par le complexe adsorbant du sol.

II.1.2. Rôle des principaux éléments constituant les engrais :

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

- **Eléments fertilisants majeurs** : L'azote, le phosphore et le potassium.
- **Eléments fertilisants secondaires**: Le calcium, le magnésium, le soufre et le sodium.
- **Oligo-éléments**: Bore, chlore, cuivre, magnésium, molybdène, le zinc....

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

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

- **L'azote**: Elément fondamental de la matière vivante il est également l'un des principaux constituants de la chlorophylle.

- **Le phosphore**: favorise la croissance et le développement de la plante, ainsi que la rigidité des tissus et la résistance aux maladies.
- **Le potassium**: Elément qui participe à la synthèse des protéines et accroît la résistance de la plante aux parasites.

Les rôles de ces éléments peuvent être liés comme c'est le cas de l'azote et la potassium. Il y a une interaction positive entre ces éléments c'est à dire que l'action des deux éléments à la fois est bien supérieure à la somme des actions de chaque élément utilisé seul. Ces éléments se trouvent à l'état naturel : phosphate, nitrates, différents sels de potassium, mais ils ne sont généralement pas directement utilisables comme engrais.

II.1.3. Les différentes formes des engrais :

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

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

II.1.4. Terminologie et types des engrais :

- **Engrais simples** : Ce sont des engrais ayant une teneur déclarée en un seul élément fertilisant majeur N, P ou K.
- **Engrais composés** : Ce sont des engrais ayant des teneurs déclarées en au moins deux éléments fertilisants majeurs. Il s'agit des engrais binaires (NP, PK, NK) ou des engrais ternaires (NPK).

Les teneurs des éléments fertilisants des engrais sont exprimées en Azote (N), en Anhydride Phosphorique (P_2O_5) et en Oxyde de potassium (K_2O). Dans le cas des engrais composés, les teneurs exprimés en pourcentage massique dans la formule de l'engrais s'effectuent dans l'ordre : N_ P_2O_5 _K $_2O$. On peut définir cinq types d'engrais :

- ✓ TSP: le triple superphosphate est produit par réaction de l'acide phosphorique avec le phosphate minérale.
- ✓ ASP: ammonium superphosphate est très appropriée aussi pour la manufacture des engrais à base d'ammoniaque.
- ✓ DAP et MAP: le di ammonium phosphate et le mono ammonium phosphate contiennent les deux éléments nutritifs azote et phosphore. Ils sont complètement solubles dans l'eau et sont à 100% assimilables par les plantes.
- ✓ NPK: c'est un mélange d'engrais en proportions appropriées en éléments nutritifs azote, phosphore et potassium.

Le tableau II.1 représente les teneurs des éléments essentiels exprimés en pourcentage massique dans les engrais TSP, ASP, MAP, et DAP.

	N ₂	P ₂ O ₅
TSP	0	48
ASP	19	38
MAP	11	52
DAP	18	46

Tableau II.1 : Teneurs des éléments essentiels exprimés en pourcentage massique

II.2.Descriptions de l'installation de production des engrais :

II.2.1.Procédé de fabrication :

La fabrication du DAP et MAP s'effectue en 4 étapes : la préneutralisation, granulation, séchage, et broyage. Le schéma du procédé de fabrication est présenté dans la figure II.1

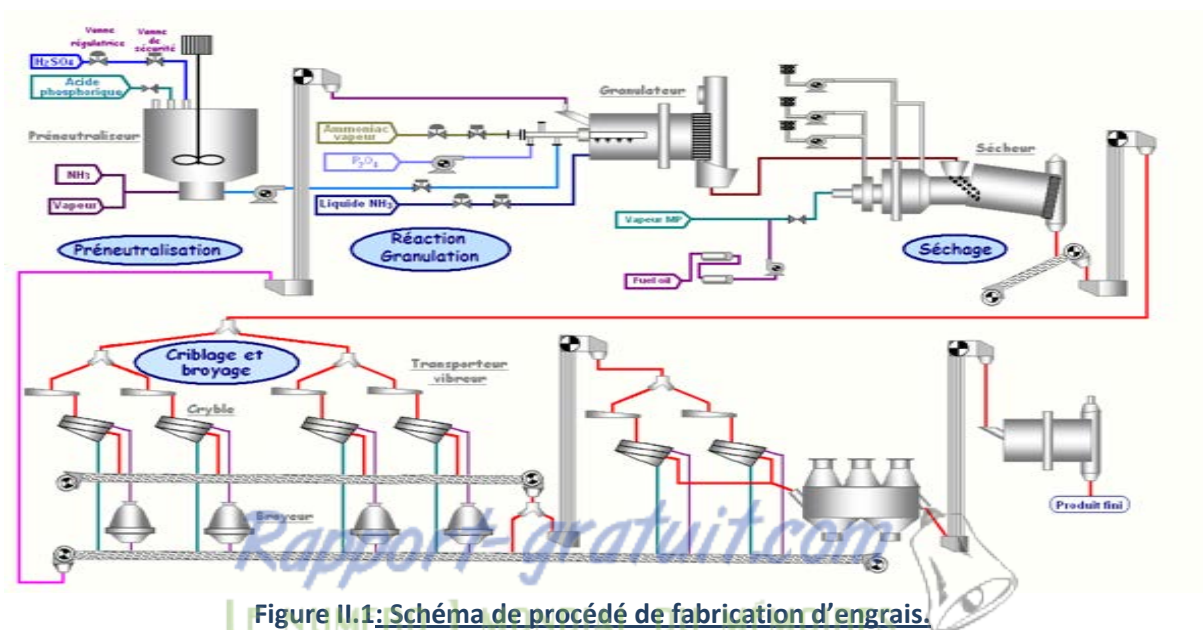


Figure II.1: Schéma de procédé de fabrication d'engrais.

II.2.2. Préneutralisation :

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

- Neutralisation de l'acide phosphorique :



- La densité de la bouillie :

La densité de la bouillie est une indication de la concentration du mélange et du pourcentage de P_2O_5 dans le préneutraliseur. Elle est contrôlée toute les trente minutes à l'aide d'un densimètre.

- Neutralisation de l'acide sulfurique :



L'acide sulfurique ajouté à ce mélange réagira avec l'ammoniac pour former les sulfates d'ammonium. Etant un acide plus fort que l'acide phosphorique. L'acide sulfurique a une plus grande affinité pour réagir avec l'ammoniac.

Notons que L'acide phosphorique contient des impuretés qui vont donner des réactions secondaires :



Les principaux paramètres qui influencent la réaction sont :

La température du mélange réactionnel, le rapport molaire de la bouillie, la densité de la bouillie, et le niveau de la bouillie dans le préneutraliseur.

Ces paramètres doivent être contrôlés pour que le produit obtenu ait les meilleures caractéristiques physico-chimiques répondant aux normes de la qualité. Ces caractéristiques sont présentées dans le tableau II.2.

CARACTERISTIQUES	MAP	DAP
RM (Rapport molaire) ($\text{NH}_3/\text{H}_3\text{PO}_4$)	RM=1.00	RM=2.00
pH	4.0	7.8
Composition (%)	- P_2O_5 : 55 % - N (Azote): 11%	- P_2O_5 : 46% - N (Azote) : 18%

Tableau II.2 : les caractéristiques physico-chimique du MAP / DAP.

Les réactions de préneutralisation se déroulent dans un réacteur continu parfaitement agité appelé préneutraliseur muni d'un agitateur permettant l'obtention d'un mélange parfait. En effet l'agitation crée une turbulence qui favorise un meilleur contact des matières mises en jeu.

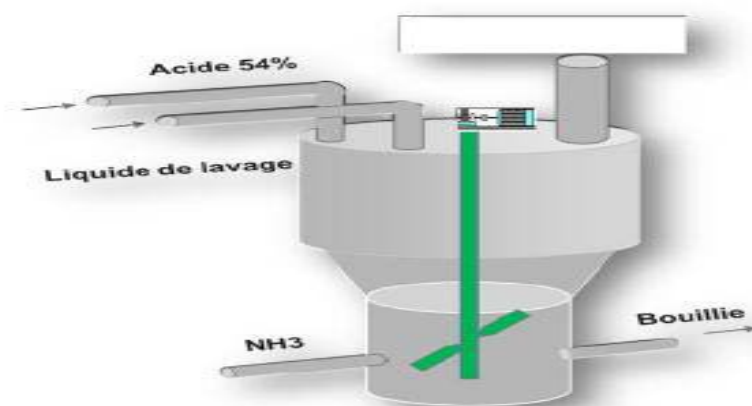


Figure II.2 : Le préneutraliseur

Le préneutraliseur est une cuve de dimension bien définie où on introduit de l'acide phosphorique 54%, l'acide sulfurique, le liquide de lavage et l'ammoniac gazeux. Il est conçu pour fournir une conversion élevée pendant un temps de séjour très court. La solubilité maximale du P_2O_5 dans le mélange est atteinte.

II.2.3.Granulation :

La deuxième étape de fabrication est la granulation. Cette opération consiste à transformer la bouillie venant du préneutraliseur en un produit granulé de dimensions bien déterminées. A l'aide

d'un réacteur tubulaire de granulateur rotatif, incliné de $3,57^\circ$ pour faciliter le transfert de la matière circulante.

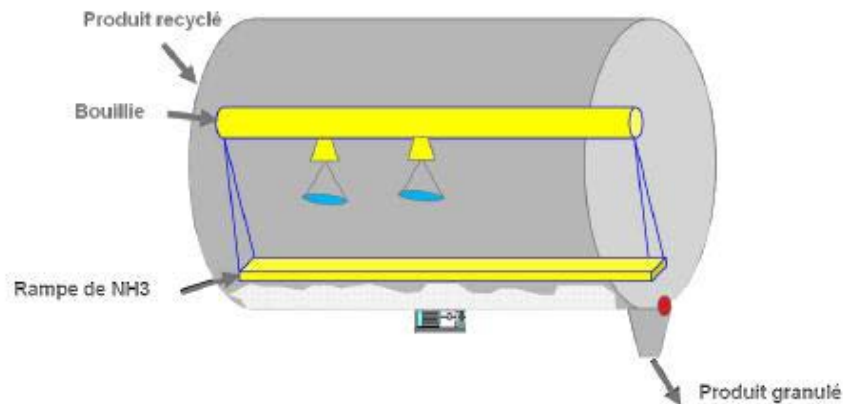


Figure II.3 : Granulateur

La bouillie est pulvérisée à l'aide des buses de pulvérisation sur un lit de matière sèche recyclée, le mouvement de rotation du granulateur permet une distribution uniforme sur la surface des granulés et forme une couche de granulés durs et bien arrondis.

Au niveau du granulateur, aura lieu une seconde neutralisation de l'acide phosphorique contenu dans la bouillie facilité par une rampe tenue par des bras pour ramener son rapport molaire de 1,4 à 1,8 pour le DAP et de 0,6 à 1 pour le MAP afin de favoriser la cristallisation de la bouillie. Le produit granulé humide sort du granulateur et s'achemine directement vers le sécheur.

II.2.4.Séchage :

Le séchage est la troisième étape de la fabrication, elle consiste à débarrasser le produit d'une partie de son eau, afin d'éviter les phénomènes de colmatage des appareils de broyage, criblage et éviter la prise en masse pour avoir un produit granuleux facile à stocker.

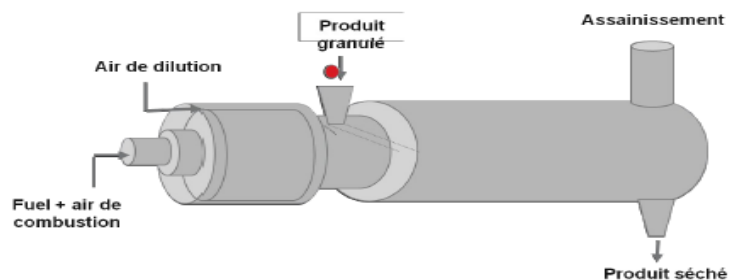


Figure II.4: sécheur.

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

II.2.5.Séparation granulométrique :

L'étape finale de production des engrais est la séparation granulométrique, cette étape permet de retenir juste les grains dont la granulométrie est comprise entre 2 et 4 et de renvoyer le reste au recyclage.

De ce fait l'unité de production est équipée de 4 cribles à doubles étages et 2 cribles finisseuses ainsi que 4 broyeurs pour broyer les sur granulés.

Le produit obtenu est acheminé vers les cribles finisseuses à double étage pour améliorer la qualité de la granulométrie.

II.3.Le conditionnement du produit :

Le conditionnement du produit consiste en un refroidissement, est l'enrobage.

II.3.1.Le refroidissement :

Le produit venant des tamis est transféré vers un refroidisseur à lit fluidisé dont le rôle est d'abaisser La température du produit fini à 50°C par mise en contact avec l'air ambiant aspiré par deux ventilateurs.

II.3.2.L'enrobage :

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

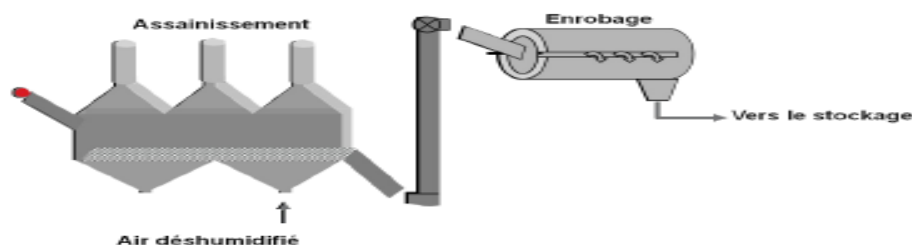


Figure II.5: conditionnement du produit

Chapitre III

Contrôle de la qualité des engrais

Le laboratoire d'analyse de l'OCP JORF LASFAR est une unité qui effectue des analyses dans le but de contrôler la qualité du produit et d'assurer le bon déroulement tout au long des étapes de fabrication des engrais.

Le laboratoire est sous la responsabilité d'un ingénieur d'état et la direction d'un contremaître. La continuité du travail du laboratoire 24 heures sur 24 heures est assurée par quatre équipes d'agents. Pour Chaque équipe il y a deux chimistes et un chef d'équipe.

III.1.Les analyses effectuées :

III.1.1.Granulométrie :

La vérification de la granulométrie des engrais se fait par un quartage et un tamisage.

III.1.1.1.Quartage :

Le quartage sert à diviser l'échantillon pour qu'on puisse obtenir une petite quantité représentative de ce dernier pour minimiser le temps et faciliter l'analyse.

A l'aide d'un diviseur à riffles (figure III.1) on divise l'échantillon des engrais jusqu'à ce qu'on obtient environ le $\frac{1}{4}$ de l'échantillon de masse (m_1) et on commence l'analyse granulométrique par tamisage.

III.1.1.2.Tamisage :

Le tamisage sert à déterminer la dimension du DAP, MAP, NPK et TSP. La masse (m_1) obtenue à l'étape de quartage est posée sur une série de tamis (figure III.1) secoués à l'aide d'un pilon métallique.



Figure III.1 : Diviseur a riffle et la série de tamis.

La quantité de chaque granulométrie est déterminée par une balance analytique.

Le pourcentage massique de chaque granulométrie est calculé par la formule suivante :

$$\% \text{massique} = \frac{m_1}{m_T} * 100$$

Avec :

- m_1 est la masse de la granulométrie.

- m_T est la masse totale de l'échantillon.

La granulométrie retenue par chacun des tamis est la suivante :

1^{er} tamis $\geq 4\text{mm}$

2^{ème} tamis $\geq 3.15\text{mm}$

3^{ème} tamis $\geq 2.5\text{mm}$

4^{ème} tamis $\geq 2\text{mm}$

5^{ème} tamis $\geq 1\text{mm}$

III.1.2. Taux d'humidité

Le taux d'humidité C'est une mesure du pourcentage de l'eau dans le produit fini (MAP, DAP, NPK, TSP).

Il est déterminé en mesurant la perte de masse d'une prise d'essai PE placée dans une étuve de 60°C pendant 4 heures. La formule permettant le calcul du pourcentage d'humidité est la suivante :

$$\%H = \frac{P_E - P_F}{P_E} * 100$$

Avec :

P_E : prise d'essai.

P_F : poids de la prise d'essai après séchage.

Pour déterminer le pourcentage d'humidités, le mode opératoire suivant est exécuté :

- Peser 10 g de l'échantillon dans une boîte de pétrie préalablement séché (à 60°C) et taré après refroidissement.
- Porter la boîte de pétrie dans l'étuve.
- Laisser séjourner pendant 4 heures.

- Refermer la boîte de pétrie et laisser refroidir dans le dessiccateur et peser.

Le tableau IV.1 présente les appareils utilisés :




Balance	étuve	Dessiccateur
		

Tableau III.1 : Appareillage.

III.1.3. Pourcentage d'azote :

C'est le pourcentage de l'azote dans l'engrais MAP, DAP, NPK, ou TSP. Il est déterminé en suivant le protocole suivant :

- Dans une Matra on met environ 0.7g du produit fini puis on place dans l'appareil de distillation, en parallèle on prépare une solution contenant 50 ml de H_2SO_4 (0.2N) et 2 gouttes de l'indicateur coloré Tashéro.
- On démarre la machine de distillation (figure III.5).
- Par la suite on prend le distillat et on le dose par NaOH (0.1N) jusqu'à disparition de la coloration violette. La formule permettant le calcul du pourcentage d'azote est :

$$\% N_2 = (50 - V_b / 2) \times 0.28 \times 1 / P.E$$

Avec :

V_b : volume de NaOH versé.

PE : prise d'essai.

La démonstration de la formule est présentée à l'annexe1.



Figure III.2 : Appareil de distillation.

III.1.4. Pourcentage de P_2O_5 .

C'est le pourcentage de P_2O_5 dans le produit fini (MAP, DAP, TSP, NPK)

Le mode opératoire suivant est exécuté pour le déterminer :

- Peser environ 1g du produit fini broyé à l'aide d'un broyeur (figure III.6)



Figure III.3 : Broyeur.

- On met dans une erlénmyer et on ajoute 30ml d'acide sulfurique 50g/l.
- On met le mélange sur la plaque jusqu'à point d'ébullition.
- Par la suite l'on met dans une fiole de 500 ml et on jauge avec l'eau distillée.
- On pipete 25 ml du mélange et on met dans une erlénmyer et on ajoute 2 gouttes de Vert de Bromocrisol et on dose par NaOH 0.1N jusqu'à apparition d'une coloration vert pomme
- puis on ajoute 30 ml de nitrate de lanthane $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ et 2 gouttes de Tashéro, et on dose par NaOH 0,1N jusqu'à apparition d'une coloration bleu ciel.

La formule permettant le calcul du pourcentage de P_2O_5 :

Avec :

V_b : volume de NaOH versé.
PE : prise d'essai.

$$\% \text{P}_2\text{O}_5 = 7.1 * \frac{V_b}{P_E}$$

La démonstration de la formule est présentée à l'annexe 2.

Chapitre IV

Validation d'une méthode de la détermination du taux d'humidité dans les engrais :

IV.1.La Validation:

Toute entreprise moderne doit être sûr que la qualité demandée est effective, il faut avoir recours à l'assurance qualité qui permet de fournir des preuves objectives que le produit ou service satisfait ou peut satisfaire les besoins du client (les exigences spécifiées). Ce qui fait l'objet de la dite validation qui s'inscrit dans la logique de la mise en place du système d'assurance qualité.

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

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

La validation au sein du laboratoire d'analyse permet de vérifier que la méthode est fidèle, juste, sensible et spécifique. Elle est jugée valide après avoir mené des tests sur les différents critères de validation. Parmi ces critères :

- Justesse
- La fidélité (reproductibilité et répétabilité)
- Limite de détection, Limite de quantification

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

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

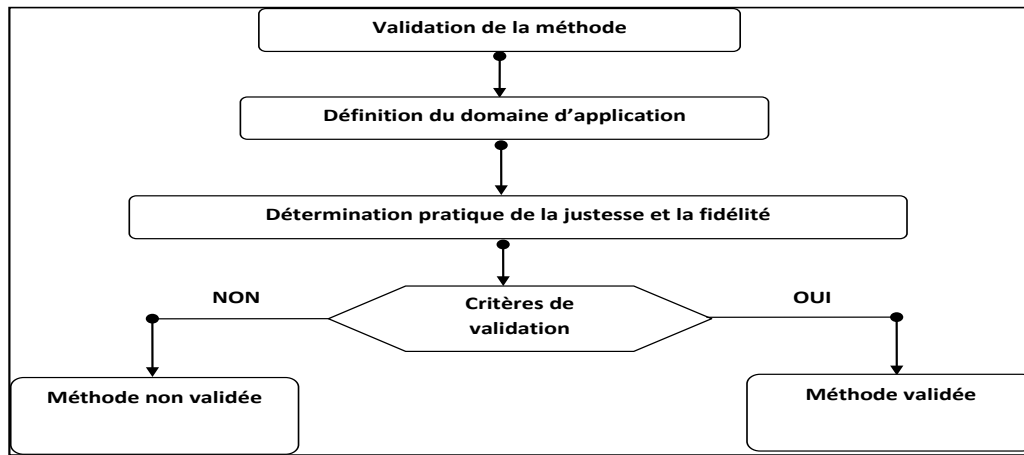


Figure IV.1 : Organigramme de la validation d'une méthode d'analyse.

IV.1.1. Notions statistiques :

IV.1.1.1. la moyenne :

La moyenne ou moyenne arithmétique \bar{X} est la quantité obtenue en divisant la somme des résultats individuels des différentes prises par le nombre de mesures effectuées :

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

IV.1.1.2. La Variance :

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

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

IV.1.1.3. Ecart type :

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

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

IV.1.1.4. Coefficient de variation :

Le coefficient de variation (C.V) se calcule en divisant l'écart type par la moyenne de la série des données, elle est exprimée en pour-cent (%).

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

N.B :

Pour les concentrations en ppm, on peut s'attendre à obtenir un CV inférieur ou égal à 15%.

IV.1.1.5. Justesse :

A un niveau donné, étroitesse de l'accord entre la valeur vraie et le résultat moyen qui serait obtenu en appliquant le procédé expérimental un grand nombre de fois.

Elle s'exprime par l'erreur relative définie par l'équation suivante :

$$Erreur\ relative(\%) = \frac{|\bar{X}_N - \bar{X}_I|}{\bar{X}_N} \times 100$$

Avec :

\bar{X}_N : la moyenne de la méthode normalisée. Et \bar{X}_I : la moyenne de la méthode interne.

IV.1.2. Critère de validation d'une méthode analytique.

IV.1.2.1. 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.

$$LDM = 3 \times \text{écart type}$$

Avec LDM : limite de détection de la méthode

IV.1.2.2. Limite de quantification:

La 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 variabilité définie.

$$LQM = 3 \times LDM$$

Avec LQM : limite de quantification de la méthode. LDM : limite de détection de la méthode.

IV.1.2.3.Fidélité :

A un niveau donné, étroitesse de l'accord entre les résultats obtenus en appliquant le procédé expérimental à plusieurs reprises dans des conditions déterminées.

- Répétabilité :

C'est l'étroitesse de l'accord entre les résultats d'analyse indépendants entre eux obtenus avec la méthode considérée, dans le même laboratoire, avec le même opérateur utilisant le même matériel, dans un court intervalle de temps.

- Reproductibilité :

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

IV.2.Partie expérimental et résultats statistiques :

L'humidité d'une matière est la quantité d'eau qui s'évapore par chauffage en entraînant une perte de poids de l'échantillon. Cette perte de poids est mesurée par une balance et interprétée comme taux d'humidité.

On mesure le taux d'humidité dans les engrais pour vérifier que le pourcentage de l'eau est faible, afin d'éviter la prise en masse. Lorsque le pourcentage d'humidité est élevé, les grains du produit deviennent non conformes.

IV.2.1.Validation de la méthode de la détermination du taux d'humidité :

La nouvelle méthode de détermination de taux d'humidité dans les engrais qu'on veut valider est pour remplacer la méthode proposée par la norme EN12048 déjà utilisée par l'OCP. Notre objectif est de faire diminuer le temps de séchage du produit de 4h à 2h, tout en jouant sur la température de l'étuve 70,75, ou 80°C au lieu de 60°C.

Le tableau IV.2 présente les conditions de mesure de taux d'humidité selon la norme EN12048 ainsi que les conditions qu'on propose pour la nouvelle méthode.

	Condition selon la norme EN12048	conditions à valider		
Température (°c)	60	75	75	80
Heure (h)	4	2	2	2
Masse (g)	10	10	10	10

Tableau IV.1 : les conditions de mesure du taux d'humidité.

Le tableau IV.2 présente les pourcentages d'eau trouvés selon la norme EN12048 ainsi que pour les tests effectuées en changeant la température de 70°C à 80°C et en diminuant le temps de 4h à 2h.

	% H ₂ O			
<u>Température (°C)</u>	<u>60</u>	<u>70</u>	<u>75</u>	<u>80</u>
MAP	1.41	1.25	1.39	1.50
	1.35	1.20	1.35	1.45
	1.38	1.22	1.36	1.48
	1.37	1.19	1.38	1.50
	1.36	1.21	1.36	1.52

Tableau IV.2 : Le pourcentage d'eau à différent température.

L'analyse de ce tableau montre que si on veut diminuer le temps de séchage de 4h à 2h et pour avoir les mêmes résultats que ceux trouvés par la norme EN12048 en doit augmenter la température de séchage à 75°C.

IV.2.1.1. Justesse :

Pour valider le critère justesse de nouvelle méthode, nous avons utilisé un échantillon de référence fourni par le laboratoire centrale et dont le pourcentage d'humidité est 1.35% avec un écart type de S=0.03

Plusieurs essais de détermination du taux d'humidité ont été effectués sur cet échantillon de référence en utilisant de ces tests sont présentés dans le tableau IV.4

N° d'essai	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	La moyenne (\bar{x})	L'écart type (Sr)
% H ₂ O	1.36	1.33	1.38	1.35	1.37	1.38	1.34	1.36	1.33	1.38	1.36	0.01943651

Tableau IV.3 : Taux d'humidité en H₂O dans l'échantillon.

Pour que la nouvelle méthode soit déclarée juste, il faut que l'erreur relative ne dépasse pas 2%.

- Calcul de l'erreur relative :

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

$$\text{Erreur relative (\%)} = \frac{|1.35 - 1.36|}{1.35} * 100 = 0.74 \%$$

La valeur 0.74% < 2% nous permet de conclure que la nouvelle méthode est juste.

IV.2.1.2.. Fidélité :

La fidélité se subdivise en répétabilité et reproductibilité :

IV.2.1.2.1. Répétabilité :

La répétabilité est déterminée sur une série de dix essais effectués dans des conditions de répétabilité, les résultats sont regroupés dans le tableau ci-dessus :

N° d'essai	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
% H ₂ O	1.36	1.33	1.38	1.35	1.37	1.38	1.34	1.36	1.33	1.38

La moyenne (\bar{X})	L'écart type (Sr)	Limite sup de répétabilité	Limite inf de répétabilité	% CV
1.36	0.01943651	1.38	1.33	1.47

Tableau IV.4 : Les résultats statistiques de la répétabilité.

Les limites de répétabilité sont calculées selon l'équation suivante et présentées dans le tableau (IV.6):

$$\bar{X} \pm t(v, 1-\alpha/2) \cdot \sqrt{2} \cdot S_r$$

. $t(v, 1-\alpha/2) = 2,262$ est la valeur extraite de la table de la loi de Student pour un risque d'erreur α de 5 % et un degrés de liberté $v = n-1 = 9$ degrés de liberté.

A un niveau de confiance de 95 %, et d'après les résultats obtenus pour ce test, la valeur maximum et minimum des deux matrices sont bien incluses dans les intervalles [Limite supérieure de répétabilité et Limite inférieure de répétabilité]. Alors, la répétabilité de la méthode de détermination de taux d'humidité dans les engrais est en accord.

Limite supérieur de répétabilité	1.29
Limite inférieure de répétabilité	1.42

Tableau IV.5 : l'intervalle de répétabilité.

Interprétation:

Les résultats précédant montrent que la valeur minimale est 1,33 Alors que la valeur maximale est de 1,38. Ces deux valeurs appartiennent au domaine de tolérance de répétabilité qui est [1.29– 1.42], ce qui permet de dire que la répétabilité est vérifiée.

IV.2.1.2.2.Reproductibilité :

La reproductibilité est déterminée sur deux séries de dix essais effectués dans des conditions de reproductibilité (dans notre cas on a changé les facteurs temps et opérateur). Les résultats des essais réalisés sont regroupés dans le tableau ci-dessus :

	N° d'essai	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
% H ₂ O	Opérateur1	1.38	1.34	1.33	1.38	1.32	1.33	1.40	1.33	1.35	1.37
	Opérateur2	1.41	1.36	1.36	1.38	1.42	1.35	1.34	1.32	1.35	1.33

	La moyenne (\bar{X})	Ecart type (S_r)	Valeur minimal	Valeur maximal	CV %
Opérateur1	1.35	0.02586945	1.33	1.40	1.91625556
Opérateur2	1.36	0.03347463	1.32	1.42	2.46136985

Tableau IV.6 : Les résultats statistique de la reproductibilité.

Pour la comparaison des précisions des deux séries de mesure extraites des deux populations à distributions normales, nous avons utilisé le Test de Fisher.

IV.2.1.3. Test de Fisher

A. Démarche à suivre pour l'élaboration du test de Fisher :

1. Enoncer des hypothèses ; H_0 (hypothèse principale) et H_1 (hypothèse alternative).
2. Choisir le risque d'erreur α .
3. Spécifier la statistique sur laquelle portera le test.
4. La règle de décision.
5. Résultats expérimentaux.
6. Conséquences et conclusion.

B. Application du test de Fisher :

1. $H_0 : S_1^2 = S_2^2$ (La méthode est reproductible)
 $H_1 : S_1^2 > S_2^2$ (La méthode n'est pas reproductible).
2. Deux populations de distributions normales et de variances inconnues.
 Le risque $\alpha = 5\%$; Test unilatéral
3. La statistique sur laquelle portera le test est la distribution de deux variances dont le critère est :
F observé = S_1^2 / S_2^2 Avec $S_1^2 > S_2^2$
4. La règle de décision.
 - On compare F observée à F (α, v_1, v_2) donnée par la table de Fisher (annexe 3).
 Avec : v_1 : degré de liberté de la série 1 et v_2 : degré de liberté de la série 2.
 - Si F observé < F (α, v_1, v_2) on accepte H_0 .
 - Si F observé > F (α, v_1, v_2) on accepte H_1 à un risque égal à 5 %

5. Résultats expérimentaux.

	Operateur1	Operateur2
Variance	0.00066922	0.00112055
Observation	10	10
Degré de liberté	9	9
Valeur critique pour F	3.18	3.18
F observé	1.67	1.67

Tableau IV.7 : Les résultats expérimentaux de Test de Fisher.

6. Conséquences et conclusion :

La valeur de F observée est inférieure à la valeur critique $F(\alpha, v_1, v_2)$ à un niveau de confiance de 95%. Donc on ne peut rejeter H_0 , et la méthode semble être reproductible.

IV.2.1.4. Limite de détection, Limite de quantification :

Pour déterminer les limites de détection et de quantification il faut effectuer dix analyses du même échantillon dans des conditions de répétabilité. Les % H_2O des 10 séries sont présentés dans le tableau ci-dessus.

N°Essai	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
% H_2O	1.38	1.34	1.33	1.38	1.32	1.33	1.40	1.33	1.35	1.37

La moyenne	L'écart-type	LD=3* L'écart-type	LQ=5*LD
1.35%	0,02586945%	0.07760835%	0.38804175%

Tableau IV.8 : Les résultats expérimentaux de limite de détection et limite de quantification.

La valeur de limite de détection = 0.078% montre que la nouvelle méthode proposée ne déceler une variation de masse révélant une perte d'eau que si le taux d'humidité des échantillons dépasse 0.078%.

La valeur de limite de quantification = 0.39% montre que cette méthode ne peut analyser et quantifier le taux d'humidité que pour des échantillons ayant un taux d'humidité supérieur à 0.39%.

Conclusion.

La validation des méthodes d'analyse figure parmi les mesures universellement reconnues comme faisant nécessairement partie d'un système exhaustif d'assurance qualité dans le domaine de la chimie analytique. Il est généralement attendu que la validation d'une méthode d'analyse comprenne l'examen des caractéristiques de la méthode. Dans ce cadre, notre travail a consisté à la validation d'une méthode de la détermination du taux d'humidité mises en œuvre au sein du laboratoire d'analyse du service production des engrais. Le but est de réduire le temps de séchage de 4h à 2h d'une part et d'autre part pour effectuer les analyses dans un intervalle du temps très court et assurer le bon déroulement tout au long des étapes de fabrication des engrais.

Pour déterminer la température adéquate à fixer pour diminuer le temps de séchage de 4heure à 2heure une étude préliminaire nous a permis de montrer que la température de 75°C est celle qui donne des résultats comparables à ceux de la normes EN12048.

Ce changement de la température à nécessité d'effectuer une validation en vérifiant les critères : justesse reproductibilité, répétabilité, limite de détection et limite de quantification.

Les résultats de validation obtenus nous ont permis de prouver que :

- La méthode est juste.
- La méthode a une reproductibilité acceptable.
- La méthode a une répétabilité acceptable et stable dans tout le domaine d'application de la méthode.
- La méthode a une limite de détection de l'ordre de 0,077% et une limite de quantification de 0,388% pour le taux d'humidité.

Avec ces résultats, on peut confirmer que la nouvelle méthode de détermination de taux d'humidité que nous avant proposée est apte pour être appliquées à l'analyse des engrais.

Bibliographie



Guide pour la validation des méthodes d'essais physico-chimiques et l'évaluation de l'incertitude.

Auteurs : Groupe d'expert de l'Office fédéral de métrologie et d'accréditation Suisse – Edition 2004.



Guide pratique pour la validation, le contrôle qualité, et l'estimation de l'incertitude d'une méthode d'analyse alternative (Résolution Oeno 10/2005).



**Guide* EURACHEM / CITAC
Quantifier l'Incertitude dans les Mesures Analytiques**

Deuxième Edition

Auteurs : S L R Ellison (LGC - UK), M Rosslein (EMPA - Suisse), A Williams .



Guide de la validation des méthodes d'analyse à l'évaluation de l'incertitude des résultats de mesure

Auteurs : Michel desenfant- Mrc Piel – Cedric River.



Validation des méthodes d'analyse, une approche de l'assurance qualité au laboratoire (Techniques d'ingénieur).

Edition 2005.

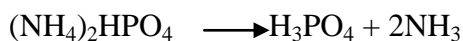
Annexe

Annexe 1 :

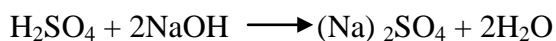
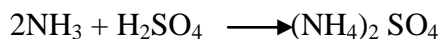
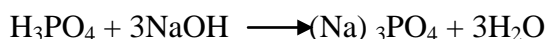
- La démonstration de la formule de pourcentage d'azote (%N₂) :

La formule : $\%N_2 = (50 - V_{NaOH} / 2) * (0.28 / PE)$

-Démonstration :



La réaction secondaire est :

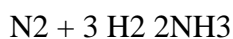


$$n(NH_3) = n(H_2SO_4) - n(NaOH)$$

$$n(NH_3) = C(H_2SO_4) * V(H_2SO_4) - C(NaOH) * V(NaOH)$$

$$n(NH_3) = (0.2 * 50 * 10^{-3}) - (0.1 * V(NaOH) * 10^{-3}) \quad n(NH_3) = (0.2 * 50 * 10^{-3}) - (0.1 * TB * 10^{-3})$$

La réaction de l'ammoniac:



$$n(N_2) = n(NH_3) / 2$$

$$n(N_2) = ((0.2 * 50 * 10^{-3}) - (0.1 * V(NaOH) * 10^{-3})) / 2$$

$$m(N_2) = M(N_2) * ((0.2 * 50 * 10^{-3}) - (0.1 * V(NaOH) * 10^{-3})) / 2$$

$$m(N_2) = 28 * (50 - V(NaOH) / 2) * 10^{-4}$$

$$\% N_2 = m(N_2) \cdot 100 / PE$$

$$N_2 = 28 \cdot (50 - V(\text{NaOH}) / 2) \cdot 10^{-4} \cdot 100 / PE$$

La relation devienne :

$$\% N_2 = (50 - T_b / 2) \times 0.28 \times 1 / P.E$$

-Il ya une autre démonstration selon l'analyse d'essai à blanc $\%N = (TB - T_b) \cdot 0.14 / P.E$

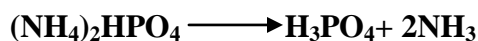
Avec TB : tombé burette d'essai a blanc.

Annexe 2 :

- La démonstration de la formule de pourcentage de P_2O_5 ($\%P_2O_5$) :

La formule : $\% P_2O_5 = 7.1 * \frac{T_B}{P_E}$

Démonstration :

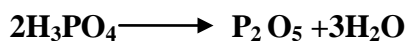


$$n(HNO_3) = n(NaOH)$$

$$= 0.1 * TB * 10^{-3}$$

$$n(H_3PO_4) / 3 = n(HNO_3) / 6$$

$$n(H_3PO_4) = 3/6 * (0.1 * TB * 10^{-3})$$



$$n(H_3PO_4) / 2 = n(P_2O_5)$$

$$(1/2 * (0.1 * TB * 10^{-3})) / 2 = n(P_2O_5)$$

$$1/4 * (0.1 * TB * 10^{-3}) = n(P_2O_5)$$

$$m(P_2O_5) = M(P_2O_5) * 1/4 * (0.1 * TB * 10^{-3})$$

$$m(P_2O_5) = 142 * 1/4 * (0.1 * TB * 10^{-3})$$

$$\% P_2O_5 = (m(P_2O_5) / P_E) * 100$$

$$\% P_2O_5 = (142 * 1/4 * (0.1 * TB * 10^{-3}) / PE) * 100$$

$$m(P_2O_5) = 142 * 1/4 * (0.1 * TB * 10^{-3}) \longrightarrow 25ml$$

$$x \longrightarrow 500ml$$

$$x = 142 * 1/4 * 500 / 25 * (0.1 * TB * 10^{-3})$$

$$\% P_2O_5 = (142 * 1/4 * 500 / 25 * (0.1 * TB * 10^{-3}) / PE) * 100$$

Donc la relation devienne:

$$\% P_2O_5 = 7.1 * \frac{T_B}{P_E}$$

Annexe 3 :

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

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

22		4,3	3,44	3,05	2,82	2,66	2,55	2,46	2,4	2,34	2,3	2,23	2,15	2,07
23		4,28	3,42	3,03	2,8	2,64	2,53	2,44	2,37	2,32	2,27	2,2	2,13	2,05
24		4,26	3,4	3,01	2,78	2,62	2,51	2,42	2,36	2,3	2,25	2,18	2,11	2,03
25		4,24	3,39	2,99	2,76	2,6	2,49	2,4	2,34	2,28	2,24	2,16	2,09	2,01
26		4,23	3,37	2,98	2,74	2,59	2,47	2,39	2,32	2,27	2,22	2,15	2,07	1,99
27		4,21	3,35	2,96	2,73	2,57	2,46	2,37	2,31	2,25	2,2	2,13	2,06	1,97
28		4,2	3,34	2,95	2,71	2,56	2,45	2,36	2,29	2,24	2,19	2,12	2,04	1,96
29		4,18	3,33	2,93	2,7	2,55	2,43	2,35	2,28	2,22	2,18	2,1	2,03	1,94
30		4,17	3,32	2,92	2,69	2,53	2,42	2,33	2,27	2,21	2,16	2,09	2,01	1,93
40		4,08	3,23	2,84	2,61	2,45	2,34	2,25	2,18	2,12	2,08	2	1,92	1,84
60		4	3,15	2,76	2,53	2,37	2,25	2,17	2,1	2,04	1,99	1,92	1,84	1,75
120		3,92	3,07	2,68	2,45	2,29	2,17	2,09	2,02	1,96	1,91	1,83	1,75	1,66
infini		3,84	3	2,6	2,37	2,21	2,1	2,01	1,94	1,88	1,83	1,75	1,67	1,57