



Licence Sciences et Techniques (LST)

Techniques d'Analyse Chimique et Contrôle Qualité

TACCQ

PROJET DE FIN D'ETUDES

**Validation d'une méthode de dosage volumétrique du potassium
dans les engrais NPK**

Présenté par :

♦ Salma Bassou

Encadré par :

♦ Mr EL KHAMSINE Redouane (OCP)

♦ Pr IHSSANE bouchaib (FST)

Soutenu Le 15 Juin 2015 devant le jury composé de:

- Pr B.IHSSANE

- Pr E.ELHADRAMI

- Pr E.lamcharfi

Stage effectué à OCP S.A Jorf Lasfar

Année Universitaire 2014 / 2015

Stage effectué à : l'office chérifien de phosphate de Jorf Lasfar



Licence ST TACCQ

Mémoire de fin d'études pour l'obtention du diplôme de Licence Sciences et Technique

Nom et Prénom : Bassou Salma

Année Universitaire : 2014/2015

Titre : Validation d'une méthode de dosage volumétrique du potassium dans les engrais NPK

Résumé

En vue de l'obtention de mon diplôme de licence en Technique d'Analyse Chimique et Contrôle de Qualité, à la FST de Fès. J'ai effectué mon Projet de Fin d'étude a Groupe OCP.

Ce projet s'inscrit dans le cadre de développement et validation d'une méthode de dosage du potassium dans les engrais.

Pour une réalisation optimale, une démarche bien réfléchie a été suivi. Dans un premier temps, nous avons étudier les différents méthodes de dosage du potassium à savoir la gravimétrie et la volumétrie, pour passer par la suite à une étude statistique. Et en fin la validation des protocoles choisis.

Dédicace

À mes très chers parents,

On ne peut laisser passer cette occasion qui nous est offerte sans s'adresser aux personnes les plus importants de notre existence, pour tous les sacrifices qu'ils ont faits tout le long de ces années pour que nous aboutissions à ce résultat.

À mes frères et sœurs,

Nous les souhaitons, une vie pleine de succès avec beaucoup de bonheurs

À mes enseignants,

Qui nous ont dirigés vers le chemin de succès par leur compréhension et leur conseil. Veuillez trouver dans ce travail l'expression de nos profondes reconnaissances et notre grande estime.

À tous mes amis,

Pour les magnifiques moments qu'on a partagés ensemble tout au long de ces années

À tous ceux qui m'aiment,

Veuillez trouver ici, la preuve de notre gratitude pour votre amour et votre perpétuel soutien.



Remerciements

Avant tout développement sur cette expérience professionnelle, il apparaît nécessaire de commencer ce rapport de stage par des remerciements, à ceux qui m'ont beaucoup appris au cours de ce stage, et même à ceux qui ont eu la gentillesse de faire de ce stage un moment très agréable.

Je tiens à remercier **Monsieur M. BEN EMBAREK**, Chef du service laboratoire, qui a bien voulu m'accueillir au sein du laboratoire et me faire bénéficier de la compétence de son personnel, ainsi que tous les documents mises à notre disposition afin de réaliser ce travail.

Je tiens à présenter mes précieux remerciements à mon encadrant **Monsieur B. IHSSANE** professeur à la Faculté des sciences et techniques de Fès 'FST' Département chimie, pour son aide, son orientation, son soutien et sa participation au cheminement de ce rapport

Je ne saurais remercier comme il se doit **Monsieur R. KHAMSSINE** de son encadrement et **Monsieur A. CHEMAA**, qui m'a formée et m'accompagnée tout au long de cette expérience professionnelle avec beaucoup de patience et de pédagogie, sans oublier le reste du personnel qui m'a aidée à effectuer mon stage dans les meilleures conditions.

Je tiens aussi à remercier les membres de jury **E. lamcharfi** et **M. El hadrami** professeures à la FST de Fès, de bien vouloir accepter de juger ce travail et pour leur assistance.

Mes remerciements vont également à **Monsieur Y. Kandri Rodi**, responsable du licence « Technique d'Analyse Chimique et Contrôle de Qualité » pour son suivi permanent du déroulement de nos stages.

Ainsi je voudrais témoigner ma reconnaissance et toute ma gratitude à tous mes professeurs tout au long de cette année d'étude à l'FST de Fès, qui n'ont jamais épargné aucun effort pour me guider avec efficacité, en contribuant à ma formation tant au niveau du savoir faire qu'au niveau du savoir être et ce qui m'a bien facilité la tâche.

Enfin, je remercie tous ceux qui ont participé de près ou de loin pour rendre ce stage possible et bénéfique.

Abréviations

ASP :	Ammonium Sulfo-Phosphate
CV :	Coefficient de Variation.
DAP:	Diammonium Phosphate.
EMAPHOS:	Euro Maroc Phosphore.
F :	Valeur de Fisher
IMACID:	Indo Maroc Phosphore.
ISO:	International Organization for Standardisation.
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 (σ) :	écart-type
S² :	la variance
$\bar{X}$:	La moyenne
Xi :	Nombre de mesure

Liste des figures

Figure 1 : logo OCP.....	2
Figure 2 : les pourcentages des éléments fertilisants.....	6
Figure 3 : le rôle de l'azote dans la croissance de la plante	8
Figure 4 : la mobilité du phosphore dans le sol	9
Figure 5 : carence en potassium sur arachide.....	10
Figure 6 : la mobilité du potassium dans le sol.....	10
Figure 7 : schéma résume les trois étapes de production (préneutraliseur,granulateur,séchage).13	
Figure 8 : schéma résume les trois étapes de production (criblage, refroidissement, enrobage).15	
Figure 9 : organigramme de la validation d'une méthode d'analyse.....	16
Figure 10 : image représente un mortier pour broyage.....	20
Figure 11 : image représente un tamis pour tamisage.....	21
Figure 12 : Balance analytique	22

Liste des tableaux

Tableau 1 : Résultats de calcul de répétabilité.....	26
Tableau 2 : Résultats de calcul de reproductibilité.....	27
Tableau3 : Résultats de calcul de la LDM et LQM.....	28
Tableau 4 : Résultats de calcul de justesse.....	39
Tableau 5 : Résultats de calcul de la méthode de référence.....	31
Tableau 6 : Résultats des ajouts dosés.....	34

SOMMAIRE

I.	Introduction générale	1
Chapitre 1 : Présentation du groupe OCP		
I.	Présentation de l'OCP S.A site du Jorf Lasfar.....	2
II.	Présentation de la direction de recherche et développement et assurance qualité (ICR/SA).....	3
Chapitre 2 : Etude bibliographique		
I.	Généralité sur les engrais	
1.	Définition des engrais	5
2.	Les différentes formes des engrais	5
3.	Terminologie des types d'engrais	5
4.	Rôle des principaux éléments constituant les engrais	7
4-1.	L'azote sous forme de N.....	7
4-2.	Le phosphore sous forme de P_2O_5	8
4-3.	Le potassium sous forme de K_2O	9
II.	Procédé de fabrication des engrais	
1.	Fabrication des engrais NPK.....	11
2.	Description du procédé de fabrication des engrais azoté	11
2-1.	Réaction.....	12
2-2.	Granulation.....	12
2-3.	Séchage.....	13
2-4.	Classification.....	14
2-5.	Refroidissement et conditionnement.....	14
2-6.	L'assainissement et le lavage des gaz.....	15
III.	Notions sur la validation et les calculs statistiques	
1.	Validation analytique.....	15
2.	Notions statistiques.....	16
3.	Critères de validation.....	18
3-1.	Limite de détection.....	18
3-2.	Limite de quantification.....	18
3-3.	Justesse.....	18
3-4.	Fidélité.....	18
3-5.	Répétabilité.....	18
3-6.	Reproductibilité	19
Chapitre 3 : Validation d'une méthode analytique		
I.	Objet	20
II.	Partie expérimental	20
III.	Préparation des échantillons.....	20

IV.	Les méthodes appliquées au laboratoire.....	21
	1. Méthode Volumétrique.....	21
	2. Méthode Gravimétrique.....	23
IV.	Validation de la méthode Volumétrique par rapport à une méthode gravimétrique	25
	Conclusion Générale	34

Introduction Générale

Dans toute formation structurée et basée sur des objectifs qui répondent aux exigences du marché d'emploi, le stage devient obligatoire pour pouvoir : valoriser, contrôler et compter les aspects techniques de contact direct avec une entreprise privée, un organisme ou un établissement public. De ce fait le stage est un passage obligatoire ou encore une découverte plus proche des réalités de monde du travail, il permet de sensibiliser les exigences réelles du marché de l'emploi.

Effectivement j'ai bénéficié de cette occasion et j'étais affectée au sein de l'Office Chérifien des Phosphates et plus précisément la direction de recherche et développement pôle chimique de JORF LASFAR pour une période de 6 semaines pour me faire valoir, et mettre en relatif les connaissances techniques déjà acquises au cour du cursus universitaire.

Ce département adapte un ensemble de techniques d'analyse bien développées: spectroscopie d'absorption atomique, SAA (Spectroscopie à plasma à couplage inductif ICP), colorimétrie automatique par spectromètre à FLUX CONTINU ,colorimétrie manuelle par spectromètre UV, Analyse automatique du Carbone organique (TOC), et les méthodes usuelles comme : la volumétrie, la granulométrie et la gravimétrie .Comme méthode normalisée utilisée pour le dosage est la gravimétrie, sur laquelle se base l'analyse du potassium, dont le but de réaliser une étude comparative avec d'autre technique de dosage du potassium à savoir la volumétrie comme nouvelle méthode dans l'unité, ce qui est l'objectif de ce présent rapport, visant la validation de la méthode de dosage volumétrique sur les engrais NPK, par rapport à la méthode de référence (dosage du potassium par gravimétrie)

Le présent sujet se compose de 3 Chapitres :

Le première Chapitre sera consacrée à la présentation de l'Office Chérifien des phosphates et l'importance du pôle chimique de JORF LASFAR dans la production des engrais.

Le deuxième Chapitre est réservée à une étude bibliographique sur la qualité et la validation, Ainsi qu'une description de ces critères en mentionnant les notions statistiques utiles pour la validation analytique et on va traiter la description du procédé de fabrication des engrais.

Le troisième Chapitre : sera consacrée à l'étude de la validation de la méthode du dosage de K_2O .

1 ère Chapitre: Présentation du groupe OCP

- **Présentation de l'office chérifien de phosphate de Jorf Lasfar**
- **Présentation de la direction de recherche et développement et assurance qualité (ICR/SA)**

I. Présentation de l'office chérifien des phosphates site de Jorf Lasfar :

L'OCP ou Office Chérifien des Phosphates 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.

Le logo du Groupe OCP symbolise une dent de requin, fossile courant des phosphates marocains. Cette figure est reproduite cinq fois à l'identique, rappelant d'une part, l'étoile du drapeau national, et d'autre part, les cinq continents où se retrouvent les marchandises de l'OCP; L'ensemble est inscrit dans un cercle autour duquel sont disposés deux épis croisés en arc de cercle, symboles de fertilité et de croissance.



Figure 1: Logo OCP

L'OCP est divisé en deux pôles :

- ❖ **Les pôles miniers** : qui consistent à l'extraction du phosphate et à son traitement (Khouribga, Benguéir ,Youssofia ,Boucraâ – Laayoune).
- ❖ **Les pôles chimiques** : qui consistent à la valorisation du phosphate en produisant l'acide phosphoriques et les engrais phosphatés (**Safi, Jorf lasfar**).

Le complexe industriel de Jorf Lasfar est composé de trois zones essentielles :

❖ Usine

On trouve trois unités

- Unité de production de l'énergie électrique
- Unité de production d'acide phosphorique constitué en 8 lignes de production
- Unité de production des engrais à 4 lignes de production

❖ Le port

Le port est la fenêtre du pôle au monde, il utilise la plupart des quais pour ses opérations d'import et export. L'office importe principalement le soufre et l'ammoniac. Et il exporte le phosphate, l'acide phosphorique concentré et purifié ainsi que les engrais

Le port se compose essentiellement d'un hangar de stockage pour le soufre solide, une station de fusion et filtration de soufre et deux bacs de stockage d'ammoniac.

❖ Stockage

C'est une grande installation située entre le port et les usines de valorisation, composée de deux unités de stockage l'une du soufre et l'autre d'acide phosphorique. En plus du stockage des liquides, il y a le stockage des phosphates provenant des stations de chargement des trains et le stockage des engrais destinés à l'export.

II. Présentation de la Direction Recherche & Développement :

La Direction Recherche & Développement comprend plusieurs Unités R&D :

- ❖ Département "Analyse et Assurance Qualité"
- ❖ Unité R&D " Procédés et Technologies de Séparation"
- ❖ Unité R&D "Matériaux et Corrosion"
- ❖ Unité R&D "Minéralurgie et Traitement des Phosphates"
- ❖ Unité R&D "Acide Phosphorique"
- ❖ Unité R&D "Engrais & Fertilisation"
- ❖ Unité R&D "Eau, Environnement, Energie"
- ❖ Unité de Recherche Documentaire

J'ai effectué mon stage au sein du département " Analyse et Assurance Qualité "

Le Département “Analyse et Assurance Qualité” s’occupe des analyses chimiques et de la caractérisation physique principalement des phosphates et dérivés (acide phosphorique, engrais), mais également de tous autres éléments pouvant être contenus dans les sous-produits de l’industrie des phosphates (déchets solides tels que le phosphogypse, éléments contenus dans les effluents liquides ou gazeux), etc.

2 ème Chapitre: Etude Bibliographique

- **Généralité sue les engrais**
- **Procédé de fabrication des engrais**
- **Notions sur la validation et sur les calcule statistique**



I- Généralités sur les engrais :

1. Définition des engrais

Les **engrais**, sont des substances organiques ou minérales, souvent utilisées en mélanges, destinées à apporter aux plantes des compléments en éléments nutritifs, de façon à améliorer leur croissance, et à augmenter le rendement et la qualité des cultures sur la plupart des variétés de plantes. L'action consistant à apporter un engrais s'appelle la fertilisation

Ces éléments peuvent exister naturellement dans le sol ou y sont apportés artificiellement sous différentes formes :

- ✓ Sous forme stable dans la solution sol, ces engrais sont presque immédiatement utilisés par la plante ;
- ✓ Sous forme de cations ou d'anions échangeables, fixés par le complexe adsorbant du sol, ces ions sont progressivement mis à la disposition de la plante.

2. 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.

3. Types d'engrais chimiques :

- **Engrais simples** : Ce sont des engrais ayant une teneur déclarée d'un seul élément fertilisant majeur N, P ou K.
- **Engrais composés** : Ce sont des engrais ayant des teneurs déclarées d'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), anhydride phosphorique P_2O_5 et en oxyde de potassium K_2O et dans le cas des engrais composés, les teneurs sont exprimés en pourcentage massique dans la formule de l'engrais dans l'ordre :

N - P_2O_5 - K_2O . Il est possible de définir cinq types d'engrais :

- ❖ **TSP** : Triple superphosphate est produit par réaction de l'acide phosphorique avec le phosphate minéral.
- ❖ **ASP** : Ammoniac superphosphate est très approprié pour l'élaboration des engrais à base d'ammoniaque
- ❖ **MAP** : Mono-ammonium phosphate
Mono-ammonium phosphate **NPS**
- ❖ **DAP** : Di-ammonium phosphate
Ces deux derniers types sont complètement solubles dans l'eau et sont à 100% assimilables par les plantes.
- ❖ **NPK** : C'est un mélange d'engrais en proportions appropriées en éléments nutritifs : azote, phosphore et potassium.

	N_2	P_2O_5	K_2O	
TSP	0	48	0	Simple
ASP	19	38	0	Binaire
MAP	11	55	0	Binaire
DAP	18	46	0	Binaire
NPK	14	28	14	Ternaire

Figure 2 : les pourcentages des éléments fertilisants

➤ Engrais simples:

- ☛ Le simple superphosphate SSP : 18 % en P_2O_5
- ☛ Le triple superphosphate TSP : 45 % en P_2O_5

➤ Engrais composés (binaires)

- ☛ Le phosphate mono-ammoniac MAP
- ☛ Le phosphate diaimmonique DAP
- ☛ Le sulfophosphate d'ammonium ASP

➤ Engrais composés (ternaire):

A partir des engrais composés binaires cités ci-dessous on peut fabriquer des engrais ternaires, par l'addition physique de composés tels que, le chlorure de potassium **KCl** ou le sulfate de potassium **K₂SO₄**

4. 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 :

4-1. L'azote (N) :

L'azote est présent dans la nature sous deux états :

- à l'état libre, où il constitue 80 % de l'air que nous respirons,
- à l'état combiné, sous forme minérale (ammoniaque, nitrate) ou organique.

Les réserves azotées du sol se trouvent à l'état organique sous forme d'humus qui contient environ 5% d'azote.

Chaque année, sous climat tempéré ; 1 à 2% des réserves d'azote organique passent à l'état minéral disponible pour la plante : c'est la minéralisation, qui intervient quand la température du sol est suffisamment élevée à partir du mois de mars.

Les plantes absorbent exclusivement l'azote minéral du sol.

Seules les cultures légumineuses ont la faculté de fixer l'azote gazeux par leurs nodosités (fixation symbiotique).

Le rôle de l'azote :

L'azote joue un rôle essentiel dans la synthèse de la matière vivante à partir de la matière minérale. Il est l'un des principaux constituants de la chlorophylle et des protéines.

L'homme et les animaux ne peuvent absorber directement ni l'azote de l'air, ni l'azote minéral. Ce sont les végétaux qui leur fournissent sous forme organique l'azote dont ils ont besoin.

L'azote entre, avec d'autres éléments (carbone, oxygène, hydrogène...), dans la composition des acides aminés formant les protéines. L'azote est un élément essentiel pour la constitution des cellules et la photosynthèse (chlorophylle). C'est le principal facteur de croissance des plantes et un facteur de qualité qui influe sur le taux de protéines des végétaux.

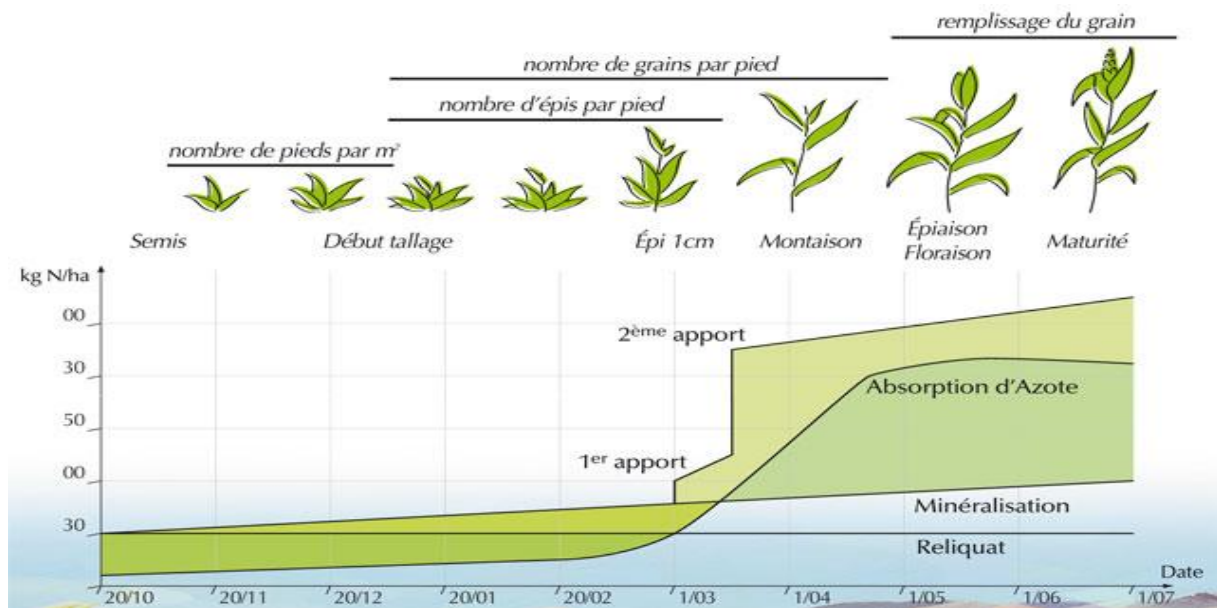


Figure 3 :le rôle de l'azote dans la croissance de la plante

4-2. Le phosphore (Conventionnellement exprimé en P_2O_5) :

Le phosphore joue un rôle essentiel dans de nombreuses molécules de la matière vivante. On le trouve à l'état de sels minéraux (les phosphates) dans les tissus végétaux et animaux ou associés à des combinaisons organiques multiples, tels les acides nucléiques, les protéines du noyau, les chloroplastes.

Le phosphore est un élément génétique, énergétique et plastique de la matière vivante.

Le rôle de phosphore :

Le rôle du phosphore dans les plantes Le phosphore joue un rôle physiologique à plusieurs niveaux. **Il favorise la croissance de la plante**, son action étant conjuguée à celle de l'azote, le développement des racines, la précocité, et la qualité des produits, la rigidité des tissus, la reproduction, la qualité des produits végétaux. Une alimentation convenable en phosphore permet un développement harmonieux des plantes.

Le phosphore dans le sol

L'étude de la dynamique du phosphore dans les systèmes sol plante met en lumière les points suivants :

- le prélèvement du phosphore par les racines des plantes n'a lieu que sous forme d'ions ortho phosphates PO_4^{3-} .

- la concentration en phosphore de la solution du sol est seulement de l'ordre de 0.2 mg de phosphore par litre. La plus grande partie du phosphore extrait du sol par les racines doit être libérée par différents compartiments de réserve du sol.

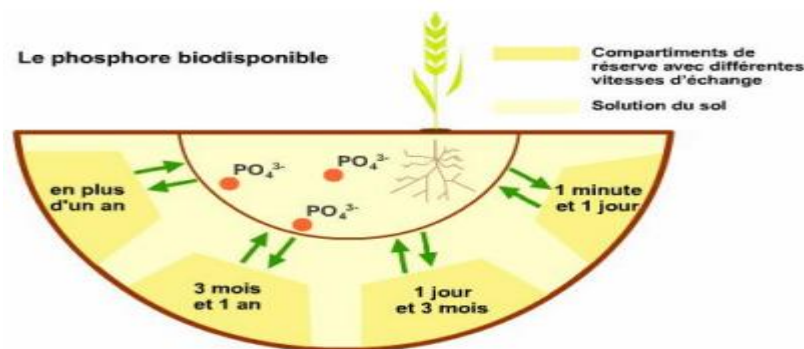


Figure 4 : la mobilité du phosphore dans le sol

4-3. Le potassium :

Elément qui participe à la synthèse des protéines et accroît la résistance de la plante aux parasites.

la potassium donne la qualité aux grains et aux fruits. Elle favorise la formation des sucres et de la fécule. Elle diminue la transpiration des plantes en maintenant l'eau dans les cellules et de ce fait assure une meilleure résistance à la sécheresse et au gel.

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

NB : Pour convertir une valeur K_2O en K, multiplier par 0,83. Pour convertir une valeur K en K_2O , diviser par 0,83.

La quantité nécessaire de potassium pour la plante :

Les quantités nécessaires à la croissance des plantes sont encore plus importantes. Dans la majorité des cas, le potassium est en quantité plus grande dans une plante que les autres éléments, y compris l'azote. Le potassium joue un rôle majeur dans la capacité des plantes à résister au stress induit, comme la sécheresse, le gel, l'excès de luminosité et les attaques de parasites.

Le potassium est toujours abondant dans la matière sèche des végétaux.

Très mobile dans la plante, il y joue un rôle multiple :

- ❖ Il intervient dans l'équilibre acido-basique des cellules et régularise les échanges intracellulaires
- ❖ il réduit la transpiration des plantes, augmentant la résistance à la sécheresse.
- ❖ il active la photosynthèse et favorise la formation des glucides dans la feuille.
- ❖ il participe à la formation des protéines, et favorise leur migration vers les organes de réserve (tubercules et fruits).

- ❖ il contribue à renforcer les parois cellulaires, offrant aux plantes une meilleure résistance à la verse et à l'agression des maladies ou parasites.

Un apport suffisant en potassium est indispensable pour assurer la qualité de la récolte. Le potassium joue un rôle essentiel dans le transport et d'autres fonctions dans la plante et une carence pendant la croissance réduira ces fonctions et donc ses performances. Une réduction du transport des assimilés vers les grains, affectant la productivité et la qualité, est un exemple des conséquences d'une carence potassique, comme présenté dans l'image suivante



Figure 5 : Carence en potassium sur arachide.

Le potassium dans le sol

On trouve le potassium dans le sol sous quatre formes :

- 1-en solution dans l'eau du sol.
- 2-retenu (adsorbé) à la surface des particules d'argile et d'humus : il sert à compenser les prélèvements effectués par les racines dans la solution du sol.
- 3-inclus entre les feuillets des argiles, et donc peu échangeable.
- 4-entrant dans la constitution des minéraux primaires.

NB : Le potassium est libéré pendant la phase de croissance du végétal à partir de la phase solide du sol.

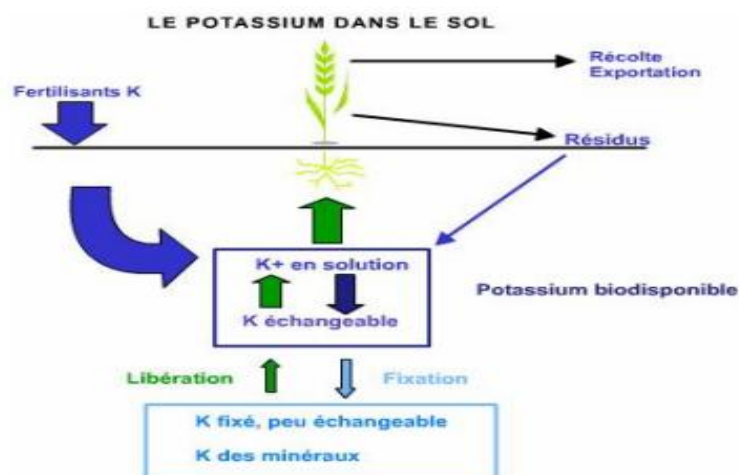


Figure 6 : La mobilité du potassium dans le sol

II- Procède de fabrication des engrais

1. Fabrication des engrais NPK :

NPK : se sont des Engrais complexe qui renferme les trois éléments fertilisants nutritifs primaires. Il est directement désigné par son pourcentage en azote (N), en phosphate sous forme de P_2O_5 et potassium sous forme de K_2O

Les procédés de fabrication des NPK sont les mêmes que ceux utilisés pour la fabrication aussi bien des sulfo-phosphates d'ammonium que du DAP.

Le potassium est apporté soit par **le chlorure de potassium (60% K_2O)** soit par **le sulfate de potassium (50% K_2O)**. L'utilisation de l'une ou de l'autre source de potassium dépendra de la formule NPK recherchée.

Les sels de potassium sont introduits directement dans la boucle de granulation

Les engrais NPK ont tendance à se prendre rapidement en masse

Leur conditionnement qui consiste en un **refroidissement poussé (jusqu'à $35^{\circ}C$)** et **un enrobage avec un agent anti-mottant** est nécessaire.

2. Description du procédé de fabrication des engrais azotes NPK :

Les matières premières sont :

- ☞ l'acide phosphorique,
- ☞ l'acide sulfurique,
- ☞ l'ammoniac
- ☞ chlorure de potassium ou sulfate de potassium en cas de production des engrais NPK

Les composés fournis sont le sulfate d'ammoniac (SA) et les phosphates d'ammoniac. Il est possible de régler la richesse en éléments fertilisants en faisant varier le **taux de neutralisation** de l'acide phosphorique par l'ammoniac entre les phosphates monoammonique et diaimmonique .en effet l'acide phosphorique peut donner deux corps stables :

Le phosphate monoammonique (**MAP**)

Le phosphate diaimmonique (**DAP**) (le 3^{ème} sel est instable dans les conditions normales) la **plus le rapport molaire est élevé plus la richesse est grand.**

$$RM = \frac{\text{Nombre de moles de } NH_3}{\text{Nombre de moles de } H_3PO_4}$$

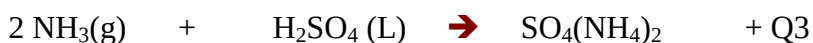
Le rapport molaire est de 1 pour MAP et de 2 pour le DAP. **NPK est un mélange de ces deux sels.**

Les réactions de neutralisation qui ont lieu au niveau du préneutraliseur sont les suivantes :

○ Neutralisation de l'acide phosphorique



○ Neutralisation de l'acide sulfurique

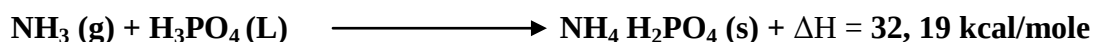


Le procédé de fabrication des engrais azotés de PCS/PC implique 5 étapes essentielles

2-1. Réaction :

Cette étape consiste à une réaction de neutralisation qui se fait à l'intérieur d'un préneutraliseur et où on mélange dans un réacteur agité l'acide phosphorique, l'acide sulfurique et l'ammoniac pour aboutir à la fin à une bouillie convenable. C'est au niveau de ce réacteur que se fait la pré neutralisation par l'ammoniac d'un mélange d'acide phosphorique et d'acide sulfurique jusqu'à un rapport molaire $\text{NH}_3/\text{H}_3\text{PO}_4$ de 1.3 à 1.4. L'acide sulfurique réagissant totalement.

. Cette réaction se produit immédiatement après le mélange de NH_3 avec de l'acide phosphorique selon la réaction :



Le rapport molaire, pour cette 1ere ammonisation, doit être d'environ 1,4 pour le DAP et 0.6 pour le MAP, lorsqu'on ajoute plus d'ammoniac le MAP réagit pour former du DAP selon la réaction :



Une ammonisation complémentaire jusqu'à obtention d'un RM = 1,8 pour DAP et RM = 1 pour le MAP, ce qui favorise la cristallisation. Ce deuxième stade est réalisé dans un tambour de granulation appelé granulateur

Les réactions de neutralisation de l'acide sulfurique et phosphorique sont exothermiques. La chaleur de réaction sert à porter le mélange à l'ébullition, température entre 116°C et 120°C, et à évaporer une partie de l'eau apportée par l'acide phosphorique.

Les vapeurs issues du préneutraliseur composées principalement d'eau et d'ammoniac non fixé sont lavées dans une tour de lavage par l'acide phosphorique.

2-2. La granulation :

L'opération de granulation consiste à transformer la bouillie venant du Préneutraliseur à un produit granulé de dimensions bien déterminées.

A l'aide d'un réacteur tubulaire du granulateur, la bouillie est pulvérisée par des buses de pulvérisation sur un lit de matière sèche recyclée, le mouvement de rotation du granulateur Permet une distribution uniformément sur la surface des grains et produit une couche de grains durs et sphériques.

Le produit granulé mouillé sortant du granulateur traverse une grille située à la sortie de la virole est acheminé ensuite vers le sécheur via une goulotte spécialement conçue pour éviter son colmatage.

2-3. Séchage :

L'opération de séchage consiste à éliminer l'humidité (sur commande) contenu dans les granules de l'engrais qui est d'environ 5.5% et ce afin d'éviter les phénomènes de colmatage des appareils de broyage, criblage et conditionnement ainsi que la prise en masse au cours du stockage de l'engrais

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

A la sortie du tube sécheur l'humidité tombe à 1.5%. Le tube sécheur possède la même conception que le granulateur. Il est équipé de palettes de relevage aidant à l'échange thermique entre le produit et les gaz chauds ceci en assurant un excellent contact entre le produit solide à sécher et les gaz chauds de séchage.

Les palettes favorisent aussi l'érosion et l'entraînement du produit vers l'avant.

La température à la sortie du sécheur doit être suffisante pour éviter la condensation. Soit dans le sécheur. Soit encore dans les cyclones dépoussiéreurs situés en aval.

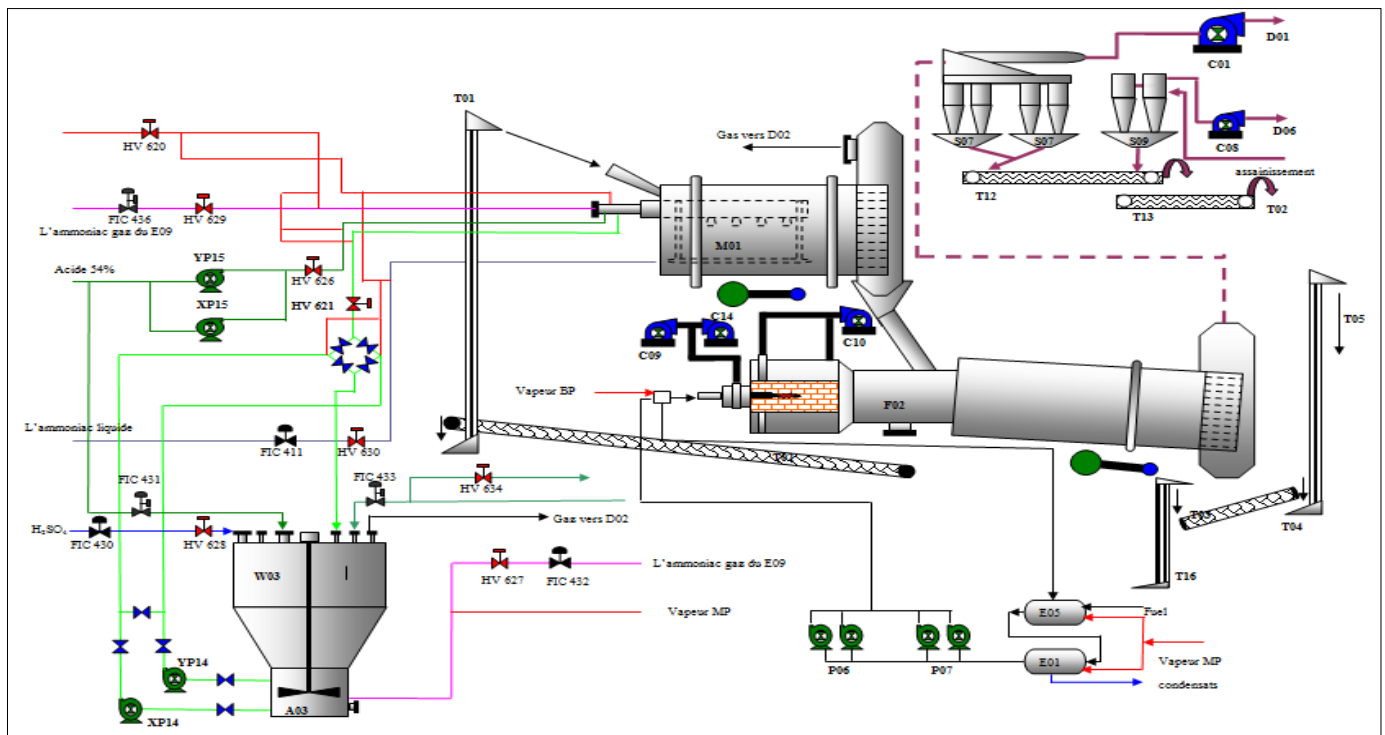


Figure 7: schéma résume les trois étapes de production
(pré neutraliseur - granulation - séchage)

2-4. Classification granulométrique :

La séparation granulométrique de l'engrais permet de fabriquer un produit marchant à la granulométrie requise entre 2 et 4 mm et d'extraire le produit de recyclage qui alimente le granulateur.

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

Les fines de criblage sont acheminées directement vers la bande de recyclage ainsi que les gros gains refusés par la toile supérieure des cribles sont acheminé vers des broyeurs pour rejoindre aussi la bande de recyclage.

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

2-5. refroidissement et conditionnement :

Refroidissement :

Le produit venant des tamis finisseurs alimente par gravité un refroidisseur du produit 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 pour assuré une dépression a l'intérieur de l'appareil

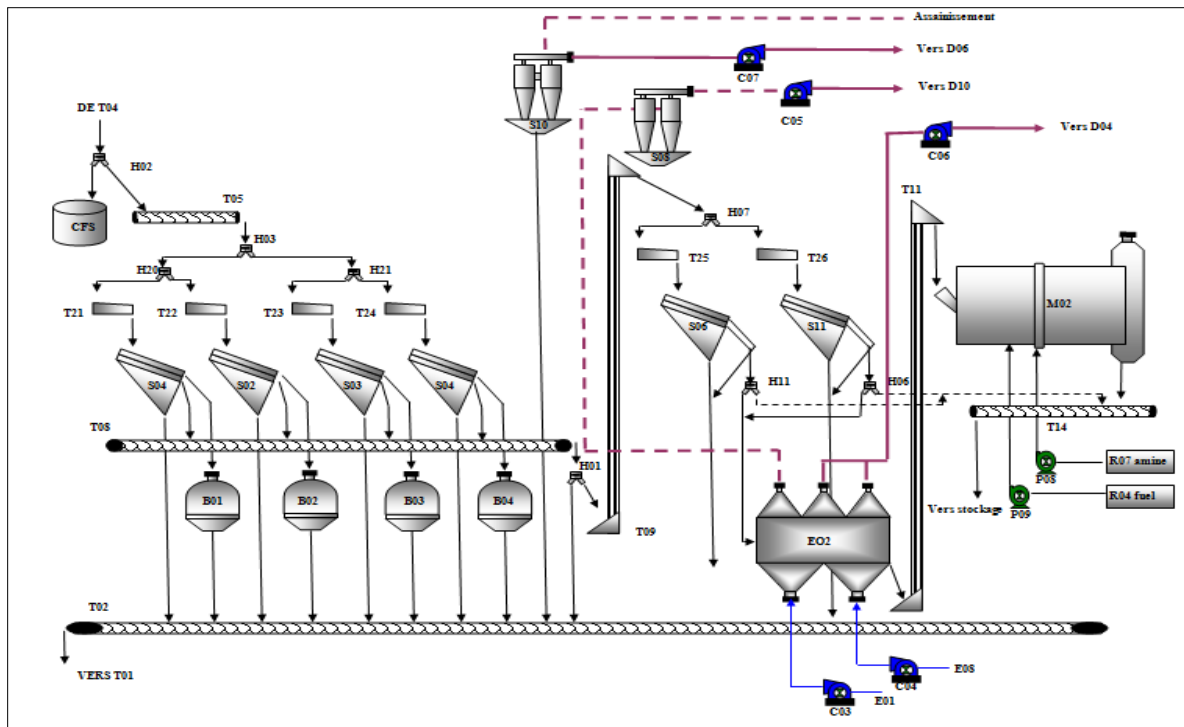
Tamis finisseur :

La production de la ligne passe par deux tamis finisseurs, les fines et les gros se dérige vers la bande de recyclage et le produit marchant vers l'enrobeur

Enrobage :

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

Le produit sortant de l'enrobeur est évacué vers une bande de produit fini alimente trois installations du stockage à l'aide d'une série de convoyeurs à bande.



**Figure 8 : schéma résume les trois étapes de production
(criblage – refroidissement – enrobage)**

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

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

III- Notion sur la validation et les statistiques :

Un laboratoire doit valider ses méthodes non normalisées, les méthodes conçues/développées, les méthodes employées en dehors de leur domaine d'application prévu, afin de confirmer que leurs usages sont aptes à l'emploi prévu

Avant de proposer une méthode aux clients, il est important pour le laboratoire de confirmer qu'il est en mesure d'appliquer une méthode de façon maîtrisée. Il faut donc être clair sur la finalité, le domaine d'application et de performance de la méthode. Ainsi que sur le mode opératoire incluant les caractéristiques à évaluer, les règles statistiques utilisées afin de déterminer les caractéristiques et conclure sur son employabilité.

1. Validation analytique :

Selon la norme ISO/CEI 17025 La validation est la confirmation par examen et apport de preuves objectives que les prescriptions particulières en vue d'une utilisation prévue et déterminée sont remplies le processus de la validation est défini comme l'action de confirmer

par examen et apport des preuves objectives par des études statistiques intra et /ou inter laboratoire que les exigences particulières pour un usage spécifique prévu de la méthode d'analyse sont satisfaites.

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.

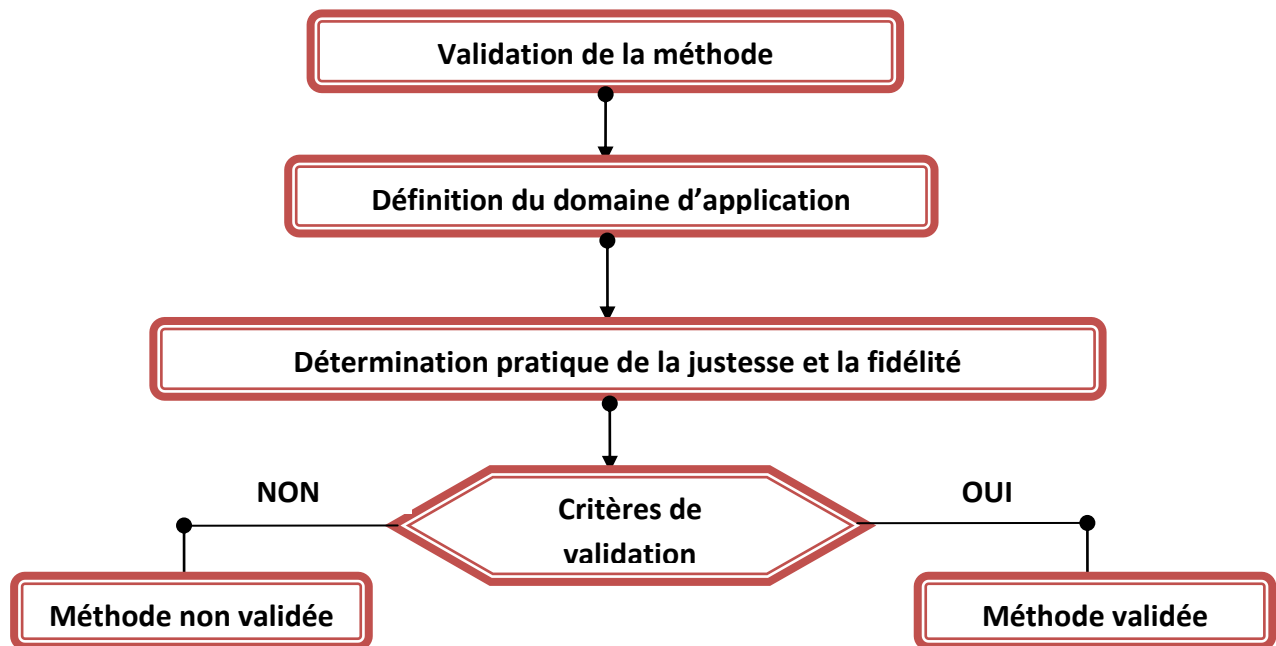


Figure 9: Organigramme de la validation d'une méthode d'analyse

2. Notions statistiques :

☛ La moyenne :

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

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

☛ La variance :

La variance est le terme le plus significative statistiquement pour exprimer la dispersion et la variabilité d'un nombre fini de mesure d'un échantillon, La variance est la dispersion des valeurs X_i autour de leur moyenne. Elle est obtenue en utilisant l'expression suivante :

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

☛ Ecart type de l'échantillon :

L'écart type de l'échantillon mesure la dispersion des valeurs X_i autour de la moyenne
C'est une mesure de précision qui égale à la racine carrée de la variance

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

☛ Le coefficient de variation :

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

☛ Test de Fisher

a) Principe :

C'est un test statistique pour comparer la précision de deux méthodes ou de deux séries de mesures.

Nous disposons de deux séries de mesure effectuée, extraites de deux populations à distribution normale. On calculera d'abord les deux écart-types S_1 et S_2 , puis on calcule le rapport F mettant la grande variance au numérateur. D'où la formule est la suivante

$$F = \frac{S_1^2}{S_2^2}$$

Ce rapport est comparé à la valeur critique du Fisher donnée par la table à l'intersection de la colonne (n_1-1) et la ligne (n_2-1) .

n_1 : nombre de mesure effectué pour la première série

n_2 : nombre de mesure effectué pour la deuxième série

b) Règle de décision

✱ Les deux variances S_1^2 et S_2^2 sont désirées non-homogènes. Donc les deux séries présentent de précisions différentes.

✱ Si la valeur calculée est inférieure à la valeur tabulée, on peut dire que les précisions des deux série de mesure sont identiques.

Le test F peut être utilisé pour décider :

→ Si la méthode A est plus précise que la méthode B.

→ S'il y a une différence entre les précisions des deux méthodes.

☛ L'intervalle de confiance et le Test de student

a) Principe :

La loi de student est notamment utilisée pour la comparaison d'une variable (Ex. Moyenne) à une valeur de référence donnée

L'intervalle de confiance est l'intervalle autour de la moyenne qui contient probablement la vraie moyenne μ . Le degré de confiance est la probabilité en % pour que la moyenne apparaisse dans un intervalle donné.

Pour déterminer l'intervalle de confiance relatif au degré de confiance désiré, le test approprié statistiquement est le test de student qui s'effectue comme suit :

$$t = \frac{|\mu - \bar{X}|}{S / \sqrt{n}}$$

Ou

$$\mu = \bar{X} \pm \frac{t \cdot S}{\sqrt{n}}$$

t : constante dépendant du degré de confiance désiré

n : le nombre de mesures effectuées

S : l'écart-type

$\bar{X}$: la moyenne

3. Critères de validation d'une méthode d'analyse :

Généralement, la validation d'une méthode quantitative doit couvrir les critères suivants :

3-1. 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.

3-2. La limite de quantification :

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

3-3. Justesse :

La justesse à un niveau donné correspond à l'étroitesse de l'accord entre la valeur certifiée par un organisme reconnu et le résultat moyen qui serait obtenu en appliquant dix fois le procédé expérimental ($n = 10$). La justesse se mesure, à un niveau donné de concentration, dans la zone quantifiable pratique de la méthode. Elle s'exprime par le biais relatif.

3-4. Répétabilité :

Étroitesse de l'accord entre les résultats de mesurages successifs du même mesurande, avec les mêmes conditions de mesure.

Ces conditions sont appelées conditions de répétabilité même méthode, même opérateur, même instrument de mesure et dans une courte durée.

Limite de répétabilité :

$$r = S_r \times 2 \times \sqrt{2}$$

Avec S_r : l'écart – type de répétabilité

3-5. Reproductibilité :

Étroitesse de l'accord entre les résultats des mesurages du même mesurande, mesurages effectués en faisant varier les conditions de mesure. Pour qu'une expression de la reproductibilité soit valable, il est nécessaire de spécifier les conditions que l'on fait varier. Les conditions que l'on fait varier peuvent comprendre : principe de mesure, méthode de mesure, opérateur, instrument de mesure, étalon de référence, lieu, conditions d'utilisation, temps.

La limite de reproductibilité (R) :

$$R = S_R \times 2 \times \sqrt{2}$$

Avec S_R : l'écart – type de reproductibilité

On exprime aussi la répétabilité et la reproductibilité par CV_r et CV_R respectivement.

Si CV_r ou $CV_R \leq 5\%$, donc la méthode est répétable et reproductible.

3^{ème} Chapitre: Validation d'une méthode analytique

➤ Validation d'une méthode analytique

I. Objet :

Ce travail consiste à valider une méthode de dosage du K_2O dans les engrais NPK (dosage Volumétrique) dont le but d'obtenir des résultats exacts et précis que celui-ci donnée par la méthode gravimétrique appliquée au sein du laboratoire.

II. Partie expérimental :

Le présent sujet contient 2 parties :

Partie 1: Détermination du K_2O par méthode volumétrique et gravimétrique

Partie 2: validation de la méthode volumétrique par rapport a une méthode gravimétrique

III. Préparation des échantillons :

L'échantillon à étudier est soumis aux différents traitement suivants :

- ✓ Echantillonnage
- ✓ Broyage
- ✓ Tamisage
- ✓ Mise en boîte et identification

1. Echantillonnage :

L'échantillonnage est la sélection d'une partie dans un tout. La méthodologie de l'échantillonnage est importante en assurance qualité pour assurer la conformité : lorsqu'on ne peut pas saisir un événement dans son ensemble, il faut effectuer des mesures en nombre fini, afin de le représenter.

2. Broyage :

Le **broyage** est une opération consistant à diviser un solide pour augmenter sa surface spécifique (surface développée de la poudre par unité de masse) et donc sa réactivité.



Figure 10 : image représente un mortier pour broyage

3. Tamisage :

L'échantillon est désagrégué mécaniquement et passé à travers le tamis désiré. (500µm)



Figure 11 : image représente un tamis pour tamisage

Le passant recueilli constitue l'échantillon à étudier

Le refus est constitué par la somme des fractions recueillies dans le tamis

IV. Les méthodes appliquées au laboratoire :

Le laboratoire dispose de 3 méthodes de dosage du potassium à savoir :

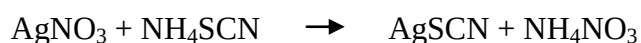
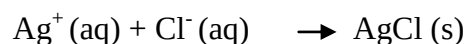
- ➡ Méthode gravimétrique
- ➡ Par spectroscopie par absorption atomique (SAA)
- ➡ Par Inductively-Coupled Plasma (ICP)

En plus de ces 3 méthodes, le laboratoire souhaite développer une nouvelle méthode simple et rapide, il s'agit d'une méthode gravimétrique

1. Méthode volumétrique :

Principe :

Le principe de cette méthode est basé sur le dosage de K_2O en retour. En effet la précipitation des chlorures liés au potassium par excès de solution titrée de nitrate d'Argent et dosage de l'excès d' $AgNO_3$ avec une solution NH_4SCN de titre connu, selon les réactions suivantes :



Mode opératoire

- Bien homogénéiser et peser environ : 2.5g de l'échantillon



Figure 12 : Balance analytique

- Introduire la prise d'essai dans une fiole de 500ml ;
- Compléter au trait de jauge avec l'eau distillé ;
- Pipiter 50ml du filtrat dans un erlenmeyer de 250ml ;
- Ajouter 10ml d'AgNO₃ (0.1N) ;
- Ajouter 5ml d'alun ferrique (indicateur coloré) ;
- Titrer avec NH₄SCN jusqu'au virage du blanc au rouge brique.

Expression de résultat :

Démonstration :

$$n(\text{AgNO}_3) = n(\text{KCL}) + n(\text{NH}_4\text{SCN})$$

$$n(\text{KCL}) = n(\text{AgNO}_3) - n(\text{NH}_4\text{SCN})$$

$$n(\text{KCL}) = ((0.1 \times 10) - (0.1 \times V_e)) \times 10^{-3}$$

$$n(\text{KCL}) = 0.1 \times 10^{-3} (10 - V_e)$$



$$\frac{n(\text{KCL})}{2} \longleftrightarrow n(\text{K}_2\text{O})$$

$$n(\text{KCL}) \longleftrightarrow 2 n(\text{K}_2\text{O})$$

$$2 n(\text{K}_2\text{O}) = 0.1 \times 10^{-3} (10 - V_e)$$

$$n(\text{K}_2\text{O}) = \frac{0.1 \times 10^{-3}}{2} (10 - V_e)$$

$$n(\text{K}_2\text{O}) = 5 \times 10^{-5} (10 - V_e)$$

$$\begin{array}{lcl} 5 \times 10^{-5} (10 - V_e) & \longleftrightarrow & 50 \text{ml} \\ n(\text{K}_2\text{O}) & \longleftrightarrow & 500 \text{ml} \end{array}$$

➡ Avec 50ml le volume de prélèvement

et 500ml le volume de la fiole

$$n(\text{K}_2\text{O}) = \frac{5 \times 10^{-5} (10 - V_e) \times 500}{50}$$

$$n(\text{K}_2\text{O}) = 5 \times 10^{-4} (10 - V_e)$$

$$\begin{array}{lcl} 5 \times 10^{-4} (10 - V_e) & \longleftrightarrow & 2.5 \text{g} \\ n(\text{K}_2\text{O}) & \longleftrightarrow & 100 \text{g} \end{array}$$

➡ 2.5g la prise d'essai

$$n(\text{K}_2\text{O}) = \frac{5 \times 10^{-4} \times 100}{2.5} (10 - V_e)$$

$$n(\text{K}_2\text{O}) = 0.02 (10 - V_e)$$

$$\frac{m(\text{K}_2\text{O})}{M(\text{K}_2\text{O})} = 0.02 (10 - V_e)$$

$$m(\text{K}_2\text{O}) = 0.02 (10 - V_e) \times 94$$

$$m(\text{K}_2\text{O}) = 1.88 (10 - V_e)$$

$$m(\text{K}_2\text{O}) = 1.88 (10 - V_e) \times \text{facteur de correction}$$

$$\text{Facteur de correction} = 0.95$$

$$\% \text{K}_2\text{O} = 1.79 (10 - V_e)$$

➡ V_e : volume au point d'équivalence

2. Méthode gravimétrique :

Object : La norme NF U 42-342 « engrais extraction du potassium soluble dans l'eau » explique la présence d'une méthode de dosage gravimétrique de potassium contenu dans une solution provenant de l'extraction du potassium soluble dans l'eau potassium soluble dans l'eau.

Principe :

Précipitation du potassium par le tétraphénylborate de sodium en milieu faiblement alcalin sous forme de tétraphénylborate de potassium

On ajoute au Préalable du formaldéhyde qui réagit avec les ions ammonium éventuellement Présents, pour former de l'hexaméthylène tétramine et du sel disodique de l'acide éthylène dilamine tétracétique (EDTA) pour complexer ceux des cations étrangers présents qui pourraient provoquer des surcharges

Appareillage :

- Becher
- Fiole conique
- Fiole jaugés col lisse
- Pipette
- Creuset a plaque filtrante en verre fritté de porosité de $5\mu\text{m}$ à $20\mu\text{m}$
- Balance analytique
- Dessiccateur
- Etuve réglable permettant de travailler à $110^{\circ}\text{C} \pm 10^{\circ}\text{C}$

Mode opératoire :

Mise en solution :

- Bien homogénéiser et peser environ 1g de l'échantillon
- Introduire la prise d'essai dans un bêcher
- Faire attaque par acide perchlorique HClO_4
- Introduire la prise d'essai dans une fiole de 500ml
- Prise d'essai : 25ml

Préparer le creuset filtrant en le plaçant dans l'étuve réglée à 110°C sécher jusqu'à masse constante.

Dosage :

- On ajout 10 ml de formaldéhyde ;
- Par la suite on ajout 10 ml de EDTA ;
- 2 à 3 gouttes de phénolphtaléine ;
- Ajout de NaOH goutte à goutte jusqu'à une coloration rose puis 1ml en excès ;
- Tout en agitant manuellement le bêcher sans interruption, introduire 40ml de solution TPBS;

- Ensuite décanter la solution sur le creuset lui-même placé sur la fiole conique a filtrer sous pression ;
- Laver 3 fois le précipité avec 40ml de solution de lavage TPBK ;
- Laver avec 10ml d'eau distillée ;
- Placer le creuset dans l'étuve ;
- Laisser refroidir dans un dessiccateur jusqu'à une température ambiante.

Expression de résultat :

La teneur en potassium, exprimée en pourcent d'oxyde de potassium K_2O dans l'engrais analysé est égale à :

Où

$$\%K_2O = 0.1314 \times m \times \frac{V_0}{V} \times \frac{100}{E}$$

E : est la masse en grammes de la prise d'essai

m : est la masse en grammes du précipité

V_0 : est le volume en millilitres, de la solution d'extraction de la prise d'essai (E)

V : est le volume en millilitres de solution d'extraction prélevé pour le dosage

0.1314 : est la masse en grammes de K_2O correspondant à 1.0g de TPBK

V. Validation de la méthode volumétrique par rapport a une méthode gravimétrique.

1. fidélité :

a. Répétabilité :

Pour déterminer la répétabilité, il faut effectuer les mesures 6 à 10 fois et calculer leurs moyennes ainsi que leurs écarts-types (Sr).

La limite de Répétabilité (r) peut être calculée à partir de l'écart type de Répétabilité (Sr).

Dix mesures sont effectuées sous les conditions de répétabilité, les résultats sont représentés dans le tableau ci- dessous (tableau 1):

Limite de Répétabilité (Lr) :

Cette limite se calcule selon la relation suivante

On sait que : $L_r = 2 \times \sqrt{2} \times S_r$ $L_r = 2 \times \sqrt{2} \times 0.047 = 0.13$

Limite supérieure = valeur moyenne + Lr = 13.99+0.13=14.12

Limite inférieur = valeur moyenne – Lr = 13.99-0.2112=13.86

Coefficient de variation de répétabilité

$$C.V = \frac{0.047}{13.99} \cdot 100 = 0,33 \%$$

N° Essai	Tb	%K ₂ O
1	2.2	13.96
2	2.15	14.05
3	2.2	13.96
4	2.2	13.96
5	2.2	13.96
6	2.15	14.05
7	2.15	14.05
8	2.2	13.96
9	2.2	13.96
10	2.2	13.96
Valeur Moyenne		13.99
Ecart type Sr		0.047
Variance		0.002
Valeur Max		14.05
Valeur Min		13.96
Limite de Répétabilité		0,13
Limite supérieure de Répétabilité à 95%		14.12
Limite inférieure de Répétabilité à 95%		13.86
Coefficient de variance CV (%)		0,33

Tableau 1: Résultats de calcule de répétabilité

Les résultats de tableau ci-dessus (tableau1) montrent que la valeur minimale et maximale de mesure sont respectivement 13.96 et 14.05 sont incluses entre les intervalles de tolérance de répétabilité [14.12- 13.86] ces résultats nous permet de conclure que la répétabilité et prouvée

D'une autre, part après avoir calculé le coefficient de variation qui est de 0 ,33 % cette valeur est inférieur à 5% donc on peut conclure que la répétabilité est atteinte, et que les résultats trouvée sont répétable.

b-Reproductibilité

Le test de reproductibilité s'effectue en variant l'un des paramètres suivants : le temps, le laboratoire, la méthode de mesure, l'opérateur. Ce critère est vérifié via le test FISHER :

$$\mathbf{F \text{ calculé} = \frac{\text{variance de série 1}}{\text{variance de série 2}}}$$

Deux séries de 10 mesures sont réalisées à raison d'une série par jour, les résultats de calcul de reproductibilité sont résumés dans le tableau suivant :

N° Essai	Jour 1	Jour 2
1	13.96	14.05
2	13.96	13.96
3	14.14	14.05
4	14.05	14.14
5	13.96	13.96
6	14.05	14.05
7	14.05	14.05
8	13.96	13.96
9	13.96	13.96
10	13.96	13.96
Moyenne	14.005	14.014
écart type	0.063	0.062
Variance	0.0039	0.0038
observation	10	10
degré de liberté	9	9
F calculé	1.03	
valeur critique pr F	3.18	

Tableau 2 : Résultats de calcul de reproductibilité

Les deux variances des deux séries obtenues servent à calculer la valeur de Fisher

Cette dernière est comparée à la valeur de Fisher tabulée puisque $F_{\text{cal}} \leq F_{\text{Tab}}$ donc les deux séries présentent des précisions similaires. En conséquence, la méthode est reproductible

2. Limite de détection & limite de quantification

Pour calculer les limites de détection et de quantification, dix essais de mesure sont effectués, les résultats sont représentés dans le tableau n°3

N° Essai	Tb	%K ₂ O
1	2.2	13.96
2	2.15	14.05
3	2.2	13.96
4	2.2	13.96
5	2.2	13.96
6	2.15	14.05
7	2.15	14.05
8	2.2	13.96
9	2.2	13.96
10	2.2	13.96
Valeur Moyenne		13.99
Ecart type Sr		0.047

Tableau 3 Résultat de calcul de la LDM et LQM

➔ **limite de détection de méthode :**

$$\text{LDM} = \text{Sr} \cdot 3 = 0.14$$

➔ **limite de quantification de méthode**

$$\text{LQM} = \text{Sr} \cdot 10 = 0.47$$

<u>LDM</u>	0.14
<u>LQM</u>	0.47

À Partir des résultats obtenus on peut conclure que la méthode volumétrique peut détecter une concentration de 0.14 en K₂O et une teneur de 0,47 peut être quantifiée par cette méthode

3. justesse :

Pour déterminer la justesse, il faut déterminer 6 à 10 fois la caractéristique mesurée et calculer la moyenne des mesures.

Le test de justesse utilisé pour notre exemple fait intervenir un écart normalisé EN défini par

$$\left| V_r - V_m \right| / \left| \sqrt{\sigma^2 + v^2} \right|$$

- ❖ Si EN > 2 l'erreur de justesse est significative => détermination de justesse à réaliser selon ISO 5725.
- ❖ Si EN < 2 l'erreur de justesse n'est pas significative mais on tiendra compte de l'incertitude sur la valeur de référence.

Avec :

V_r : valeur moyenne de la méthode de référence (gravimétrie)

σ : écart-type des valeurs obtenues par volumétrie

U : écart-type des valeurs obtenues par gravimétrie

V_m : valeur moyenne calculée.

Pour ce critère, Dix essais de mesure sont effectuées, les résultats obtenus sont dressés dans le tableau ci-dessous :

N° Essai	Tb	%K ₂ O
1	2.2	13.9620
2	2.15	14.0515
3	2.2	13.9620
4	2.2	13.9620
5	2.2	13.9620
6	2.15	14.0515
7	2.15	14.0515
8	2.2	13.9620
9	2.2	13.9620
10	2.2	13.9620
Valeur Moyenne		13.9888
Ecart type Sr		0.0432
Variance		0.0019

Tableau 4 : Résultats de calcule de la justesse

Puisque au sein du laboratoire de recherche et développement la méthode officielle pour le dosage du K₂O est la gravimétrie donc on peut l'utiliser comme méthode de référence
 Pour le critère de justesse, 8 analyses sont faites, les résultats obtenus sont regroupées dans le tableau n°5

N°essai	m _i	m _f	Δm	m _{blanc}	M	% K ₂ O
Creuset 1	47.0502	47.1064	0.0562	0.0031	0.0531	13.9546
Creuset 2	48.3439	48.3979	0.0540	0.0031	0.0509	13.3765
Creuset 3	51.7187	51.7748	0.0561	0.0031	0.0530	13.9284
Creuset 4	48.0025	48.0582	0.0557	0.0031	0.0526	13.7707
Creuset 5	52.4258	52.4825	0.0567	0.0031	0.0536	14.0860
Creuset 6	48.1832	48.2382	0.0550	0.0031	0.0519	13.6393
Creuset 7	47.1606	47.2166	0.0560	0.0031	0.0529	13.9021
Creuset 8	52.4818	52.5379	0.0561	0.0031	0.0530	13.9284
La moyenne						$\bar{X} = 13.8232$
L'écart-type						$\sigma = 0.2239$
La variance						$S^2 = 0.0501$

Tableau 5 : Résultats de calcul de la méthode de référence

$$\left| 13.8232 - 13.9888 \right| / \left| \sqrt{0.0432^2 + 0.2239^2} \right| = 0.72 < 2$$

L'erreur de la justesse n'est Pas significative

Conclusion : la méthode donne des valeurs avec un écart normalisé inférieur à 2. Les résultats de dosages des échantillons peuvent être validés. Nous concluons que la méthode de dosage de K₂O est juste.

🔗 Test des ajouts dosés

Ce test permet de vérifier que la méthode mesure l'intégralité de l'analyte.

Le plan d'expérience se base sur des ajouts dosés du composé recherché. Il ne peut s'appliquer que sur les méthodes n'étant pas sensibles aux effets matrices.

Il s'agit de retrouver de façon significative les grandeurs ajoutées sur des matériaux d'essai analysés avant et après les ajouts. Effectuer des ajouts dosés variables sur n matériaux d'essai. La concentration initiale en analyse des matériaux d'essai, et les ajouts dosés sont choisis de façon à couvrir le domaine d'application de la méthode. Ces matériaux d'essais doivent être constitués des types de matrices appelées à être analysées en routine.

On va ajouter une quantité de KCl pour obtenir à la fin 10% de potassium

D'abord on va calculer théoriquement la masse qu'on va peser

$$\begin{array}{rcl}
 \text{KCl} & \longrightarrow & \text{K} \\
 \text{M(KCl)}=39 & \longrightarrow & \text{M(K)}=39 \\
 x & \longrightarrow & 10\%
 \end{array}$$

$$x = 0.20\%$$

$$x = 0.2\text{g}/100\text{ml}$$

Donc on va ajouter 1g/100ml de KCl

Mode opératoire

- Bien homogénéiser KCl et NPK et peser 2.5g de NPK et 1g de KCl (déjà calculé)
- Introduire la prise d'essai dans une fiole de 500ml contenant déjà environ 200ml d'eau distillé
- Agiter énergétiquement pendant 30 min
- Compléter au trait de jauge avec l'eau distillé
- Homogénéiser et filtrer sur un filtre ordinaire en éliminant les premiers millilitres du filtrat
- Pipiter 75 ml du filtrat dans un erlenmeyer de 250ml
- Ajouter 30ml d'AgNO₃ (0.1N)
- Ajouter 10 ml d'alun ferrique (indicateur coloré)
- Titrer avec NH₄SCN jusqu'au virage du blanc au rouge brique

Expression de résultat :

Démonstration :

$$n(\text{AgNO}_3) = n(\text{KCL} + \text{NPK}) + n(\text{NH}_4\text{SCN})$$

$$n(\text{KCL} + \text{NPK}) = n(\text{AgNO}_3) - n(\text{NH}_4\text{SCN})$$

$$n(\text{KCL} + \text{NPK}) = ((0.1 \times 30) - (0.1 \times V_e)) \times 10^{-3}$$

$$n(\text{KCL} + \text{NPK}) = 0.1 \times 10^{-3} (30 - V_e)$$



$$\frac{n(\text{KCL})}{2} \longleftrightarrow n(\text{K}_2\text{O})$$

$$n(\text{KCL}) \longleftrightarrow 2 n(\text{K}_2\text{O})$$

$$2 n(\text{K}_2\text{O}) = 0.1 \times 10^{-3} (10 - V_e)$$

$$n(\text{K}_2\text{O}) = \frac{0.1 \times 10^{-3}}{2} (10 - V_e)$$

$$n(\text{K}_2\text{O}) = 5 \times 10^{-5} (10 - V_e)$$

$$\begin{array}{lcl} 5 \times 10^{-5} (10 - V_e) & \longleftrightarrow & 75 \text{ml} \\ n(\text{K}_2\text{O}) & \longleftrightarrow & 500 \text{ml} \end{array}$$

➡ Avec 75ml le volume de prélèvement et 500ml le volume de la fiole

$$n(\text{K}_2\text{O}) = \frac{5 \times 10^{-5} (30 - V_e) \times 500}{75}$$

$$n(\text{K}_2\text{O}) = 3.33 \times 10^{-4} (10 - V_e)$$

$$\begin{array}{lcl} 3.33 \times 10^{-4} (30 - V_e) & \longleftrightarrow & 3.5 \text{g} \\ n(\text{K}_2\text{O}) & \longleftrightarrow & 100 \text{g} \end{array}$$

➡ 3.5g la prise d'essai de KCl et l'engrais NPK

$$n(\text{K}_2\text{O}) = \frac{3.33 \times 10^{-4} \times 100}{3.5} (30 - V_e)$$

$$n(\text{K}_2\text{O}) = 9.51 \times 10^{-3} (30 - V_e)$$

$$\frac{m(\text{K}_2\text{O})}{M(\text{K}_2\text{O})} = 9.51 \times 10^{-3} (30 - V_e)$$

$$m(\text{K}_2\text{O}) = 9.51 \times 10^{-3} (30 - V_e) \times 94$$

$$m(\text{K}_2\text{O}) = 0.89 (30 - V_e)$$

$$m(\text{K}_2\text{O}) = 0.89(30 - V_e) \times \text{facteur de correction}$$

$$\text{Facteur de correction} = 0.95$$

$$\% \text{K}_2\text{O} = 0.8455 (30 - V_e)$$

➡ V_e : Volume au point d'équivalence

	V_e	V_e (blanc)	%K₂O
Echantillon (KCl+NPK)	0.3	9.8	24.752

Tableau 6 : Résultats des ajouts dosés

%ajouté = 10%

%retrouvé = 24.752%

$$\frac{\%Retrouvé - \%ajouté}{\%ajouté} = \frac{24.752 - 14}{10} = 1.07\%$$

1.07% < 5% —————>Acceptable

$$100\% - 1.07\% = 98.93\% \geq 95\%$$

On peut conclure à partir des résultats précédents l'absence presque totale des interférences ou des erreurs systématiques dans la méthode de dosage.

Conclusion Générale

L'ensemble des résultats obtenus lors de cette étude traitant le développement d'une nouvelle méthode du dosage de k_2O dans les engrais NPK

Pour démontrer que ces méthodes sont aptes à l'emploi prévu, on a utilisé un ensemble de tests afin d'étudier les différents critères de validation suivant la procédure de validation

Les résultats obtenus après l'étude de ces critères de validation, se résument comme suit :

- ☞ **Une justesse prouvée.**
- ☞ **Une reproductibilité acceptable.**
- ☞ **Une répétabilité acceptable**
- ☞ **Une limite de détection de l'ordre de 0,14 % et une limite de quantification de 0,47 % pour la méthode de dosage d'oxyde de potassium**

Avec ces résultats, on peut confirmer que la méthode de dosage de l'oxyde de potassium est aptes pour être appliquées à l'analyse des engrais.

En fin ce stage m'a été très utile dans la mesure où il m'a permis de prendre contact avec le monde professionnel. En effet il a été une expérience très bénéfiques et opportune car il m'a permis de confronter mes connaissances théorique a la vie pratique professionnelle

Référence

Manuel de dosage gravimétrique du potassium selon la norme NF U 42-345 de l'OCP

Manuel de fabrication des engrais de l'OCP

Cours Mr. C.ameziane

http://www.unifa.fr/fichiers/cd_ferti/dossiers/pdf/PI/4_PrincipauxFertilisants.pdf

http://fr.wikipedia.org/wiki/Office_ch%C3%A9rien_des_phosphates

http://www.ocpgroup.ma/sites/default/files/alldocs/Rapport_annuel_OCP_2012.pdf

<http://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/mesures-analyses-th1/qualite-au-laboratoire-42497210/evaluation-des-incertitudes-des-resultats-d-analyse-p105/exigences-de-la-norme-iso-cei-17025-p105niv10003.html>