



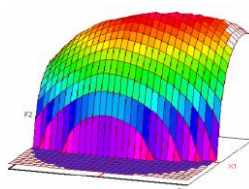
Université Sidi Mohammed Ben Abdellah

Faculté des Sciences et Techniques



www.fst-usmba.ac.ma

Année Universitaire : 2016-2017



Master Sciences et Techniques CAC Agiq
Chimométrie et Analyse Chimique : Application à la gestion de la qualité

MEMOIRE DE FIN D'ETUDES
Pour l'Obtention du Diplôme de Master Sciences et Techniques

Validation de la méthode de dosage de K_2O par gravimétrie et volumétrie dans les engrais selon la norme NF T90-210

Présenté par:

KASMI Rania

Encadré par:

- **Mr. BARJ Mohammed (OCP)**
- **Pr. CHTIOUI Hicham (FST Fès)**

Soutenu Le 12 Juin 2017 devant le jury composé de:

- **Pr :CHTIOUI Hicham**
- **Pr : Adiba KANDRI RODI**
- **Pr :E.H.EL GHADRAOUI**

Stage effectué à : Laboratoire central-OCP Jorf Lasfar

Faculté des Sciences et Techniques - Fès

☒ B.P. 2202 – Route d'Imouzer – FES

☎ 212 (0) 35 60 29 53 Fax : 212 (0) 35 60 82 14

Sommaire :

Remerciements.

Listes des tableaux.

Listes des figures.

Introduction Générale	1
Partie I: Présentation du Groupe OCP	2
Présentations du Laboratoire Central	5
Partie II: Généralités sur la validation	7
I. Notions générales.....	8
I.1 Définition de la validation.....	8
I.2 Caractérisation des performances d'une méthode d'analyse	8
I.3 Organisation des protocoles de mesure	9
II. Évaluation des performances d'une méthode dans le laboratoire.....	9
II.1 Étude d'une limite de quantification présumé de la méthode : plan B.....	9
II.2 Étude des rendements : plan d'expériences de type C	11
II.3 Étude de spécificité	12
Partie III: Généralités sur les engrais et les méthodes utilisées pour la détermination de la teneur de l'oxyde de potassium.....	14
1) Méthode d'analyse de potassium par volumétrie:	19
2) Méthode d'analyse de potassium par gravimétrie	22
Partie IV: La validation de la méthode de dosage de l'oxyde de potassium, par volumétrie et par gravimétrie comme méthode de référence.....	26
1) Dosage volumétrique	27
2) Dosage gravimétrique	28
II. Étude d'une limite de quantification présumée de la méthode : plan B.....	28
1) Dosage volumétrique :	28
2) Dosage gravimétrique :	30
III. Étude des rendements : plan C	32
1) Dosage gravimétrique	32
2) Dosage volumétrique	34
❖ Dosage volumétrique : méthode adaptée.	36
Partie V: Evaluation de l'incertitude de la méthode volumétrique et gravimétrique	47
1) Concept d'incertitude :.....	48
2) Les différentes approches de mesure de l'incertitude :.....	48

I. Estimation de l'incertitude de mesure basée sur les données des essais d'aptitude pour la méthode gravimétrique	48
II. Estimation de l'incertitude de mesure basée sur l'évaluation de type A pour la méthode volumétrique	52
1. Vérification de la normalité de la distribution (Shapiro-Wilk)	52
2. Recherche des valeurs aberrantes	53
3. Incertitude de répétabilité	54
4. Incertitude de reproductibilité	56
Conclusion	57
Références Bibliographiques	

Remerciements

Nous remercions DIEU, le puissant de nous avoir accordé santé et courage pour accomplir ce modeste travail.

Avant d'aborder l'exposé de mes résultats, qu'il me soit permis de remercier toutes les personnes qui, à des degrés divers, ont contribué à faciliter l'élaboration de cette étude.

Au terme de ce travail, je tiens à exprimer mes sincères remerciements à Madame AMARI Jihane, chef du service laboratoire, d'avoir accepté ma demande pour un stage au sein du Groupe Office Chérifien des phosphates.

J'exprime toute ma gratitude, à Monsieur M.BARJ, mon parrain de stage pour sa participation dans la direction de ce projet de Master et pour son soutien Professionnel avec une approche scientifique toujours critique et pédagogique.

Mes vifs remerciements sont adressés à Mr EL AOUAD, d'avoir bien voulu me consacrer une partie précieuse de son temps, pour m'orienter et me conseiller durant la période de stage.

Je remercie chaleureusement mon encadrant universitaire Pr.Hicham.CHTIOUI, professeur à la faculté des Sciences et technique Fès pour son encadrement et pour l'aide qu'il m'a prodiguée durant ce rapport et pour ses conseils précieux.

Que les membres de jury trouvent ici ma reconnaissance pour l'honneur qu'ils m'ont apporté en acceptant d'examiner ce travail de PFE et pour l'intérêt qu'ils y ont prêté.

Ces remerciements ne seraient pas complets sans mentionner l'équipe technique et administrative du laboratoire central, pour leur amitié et pour l'ambiance agréable qu'ils ont su entretenir et qui a été favorable à l'entretien moral et à l'avancement de ce travail.

- *Mon univers privé*

Une pensée émue pour mes parents pour leurs encouragements incessants et leur soutien permanent. Qu'ils trouvent ici ma reconnaissance et mon affection.

Et ceux que j'attristerai en ne mentionnant pas leurs noms. Mais un fait est certain, je ne peux pas ignorer que la réalisation de ce travail n'aurait pas été possible sans la contribution de toutes ces personnes .Merci à toutes et à tous.



Université Sidi Mohammed Ben Abdellah
Faculté des Sciences et Techniques



www.fst-usmba.ac.ma

Master ST CAC Agiq

Mémoire de fin d'études pour l'obtention du Diplôme de Master Sciences et Techniques

Nom et prénom: KASMI Rania

Année Universitaire : 2016/2017

Titre: *Validation de la méthode de dosage de K_2O par gravimétrie et volumétrie dans les engrais selon la norme NF T90-210 et calcul d'incertitude.*

Résumé

La validation est l'étape ultime du développement d'une méthode analytique capable de fournir des résultats qui soient valablement interprétés et donc utilisés à bon escient. Afin que ces résultats soient fiables, il est préférable que leur incertitude soit connue.

Le présent rapport résume le travail effectué durant les 16 semaines de stage de fin d'étude au sein du laboratoire central du groupe OCP de Jorf Lasfar.

Le rapport comporte quatre parties, la première concerne la présentation du groupe OCP et laboratoire centrale, La deuxième partie présente une généralité sur la validation, La troisième partie s'est portée sur la méthode de la détermination de la teneur du K_2O , la quatrième partie traite le sujet de projet de fin d'étude qui est la validation de la méthode d'analyse de l'oxyde de potassium par volumétrie et par gravimétrie comme méthode de référence .Et il va finir par l'évaluation de l'incertitude de mesure.

Mots clés : Validation, K_2O , incertitude, volumétrie, gravimétrie.

Listes des tableaux

Tableau 1:Type de protocole	9
Tableau 2:Organisation des essais : plan B.....	10
Tableau 3:Organisation des essais pour un niveau d'ajout: plan C	12
Tableau 4:Résultat de l'estimation de LQ et LD par volumétrie.....	27
Tableau 5:Résultat de l'estimation de LQ et LD par gravimétrie	28
Tableau 6:Résultats du matériau de référence dans une série.....	29
Tableau 7:Estimation des paramètres d'exactitude de la limite de quantification	29
Tableau 8:Vérification des paramètres d'exactitude de la limite de quantification.....	30
Tableau 9:Résultats du matériau de référence dans une série.....	31
Tableau 10:Estimation des paramètres d'exactitude de la limite de quantification	31
Tableau 11:Vérification des paramètres d'exactitude de la limite de quantification présumée	32
Tableau 12:Etude des rendements en fidélité intermédiaire sur un niveau bas à 20% du domaine	33
Tableau 13:Etude des rendements en fidélité intermédiaire sur un niveau haut ou à 80% du domaine	33
Tableau 14:Les paramètres d'exactitude pour chaque ajout	34
Tableau 15:Les résultats de rendement sur un niveau bas	35
Tableau 16:Les résultats de rendement sur un niveau haut	35
Tableau 17:Les paramètres d'exactitude pour chaque ajout	36
Tableau 18:Présentation des résultats de la spécificité	37
Tableau 19:Les paramètres de la droite de recouvrement.....	38
Tableau 20:Les résultats du 1er niveau d'exactitude ou LQ (1.4 ± 0.2)	39
Tableau 21:Les résultats du 2e niveau d'exactitude (8.18 ± 0.8).....	39
Tableau 22:Les résultats du 3e niveau d'exactitude (12.41 ± 0.16).....	40
Tableau 23:Interprétation des paramètres d'exactitude pour trois niveaux	41
Tableau 24:Le temps nécessaire pour la méthode volumétrique	42
Tableau 25:le temps nécessaire pour la méthode gravimétrique	43
Tableau 26:les risques liés à la méthode volumétrique	44
Tableau 27:les risques liés à la méthode gravimétrique	45
Tableau 28:prix des réactifs.....	46
Tableau 29:Résultats des essais d'aptitude	49
Tableau 30:Les résultats du test de Normalité.....	53
Tableau 31:Les résultats du Test de DIXON.....	54
Tableau 32:Les résultats des essais de répétabilité	54
Tableau 33:Les résultats du Test de Cochran	55

Listes des figures

<i>Figure 1:Organigramme du groupe office chérifien de phosphate</i>	<i>3</i>
<i>Figure 2:Exemple de limite de quantification acceptée</i>	<i>11</i>
<i>Figure 3:Carence en potassium sur plant de tomate.....</i>	<i>17</i>
<i>Figure 4:Les compartiments du potassium dans le sol.....</i>	<i>18</i>
<i>Figure 5:shéma du procédé de fabrication des engrais</i>	<i>19</i>
<i>Figure 6:Principe de la titrimétrie en retour</i>	<i>21</i>
<i>Figure 7:droite de recouvrement.....</i>	<i>38</i>
<i>Figure 8:Représentation de l'intervalle de tolérance (NF T90-210) et des EMA.....</i>	<i>42</i>

Introduction Générale

La procédure de validation du laboratoire central vise à décrire les modalités de validation des méthodes d'analyses non normalisées, des méthodes développées par le laboratoire, des méthodes normalisées employées en dehors de leur domaine d'application, ainsi que les modifications des méthodes normalisées afin de confirmer que ces méthodes sont aptes à l'emploi.

Pour les méthodes d'analyses normalisées utilisées sans modifications, une confirmation de leur mise en œuvre par le laboratoire s'impose afin de donner les preuves qu'elles sont maîtrisées en interne.

Les laboratoires d'analyses chimiques ont une longue expérience et une longue tradition de validation de leurs méthodes d'analyses mais éprouvent parfois des difficultés pour évaluer l'incertitude de leurs résultats.

Pour assurer que ces méthodes utilisées donnent des résultats fiables dans les conditions du laboratoire, il faut les valider même s'elles ont déjà soumises à une validation interlaboratoire poussée par des instances spécialisées.

Dans ce contexte, mon projet de fin d'étude qui se déroule au sein du laboratoire central du groupe OCP de Jorf Lasfar, vise à faire une validation de la méthode de dosage de K_2O par gravimétrie et volumétrie dans les engrais, pour mener cette validation analytique, je vais m'appuyer sur le document suivant: NF T 90-210 (Mai 2009): Protocole d'évaluation initiale des performances d'une méthode dans un laboratoire.

Partie I: Présentation du Groupe OCP

I. Généralités

Mondialement, le Maroc détient les réservoirs les plus importants de phosphate dans son sous-sol, il est de l'ordre de 51,8 Milliard de tonnes de minerai, ce qui représente 75 % des réserves mondiales. Ses premières traces ont été découvertes en 1912, dans les régions des OULAD ABDOUN, zone de Khouribga.

Le phosphate provient de la décomposition des fossiles des animaux de mers qui ont vécu, il y a plusieurs millions d'années du fait que les mers et les océans recouvraient une grande partie des continents actuels.

L'OCP a été constitué sous la forme d'un organisme semi-publique sous le contrôle de l'Etat. Il fonctionne ainsi comme une société dont le seul actionnaire est l'état Marocain, appliquant les méthodes de gestion privée, dynamique, souple et efficace vu le caractère de ses activités industrielles et commerciales.

II. Organigramme du groupe OCP

L'organigramme du groupe de l'Office Chérifien des Phosphates est le suivant figure I-1:

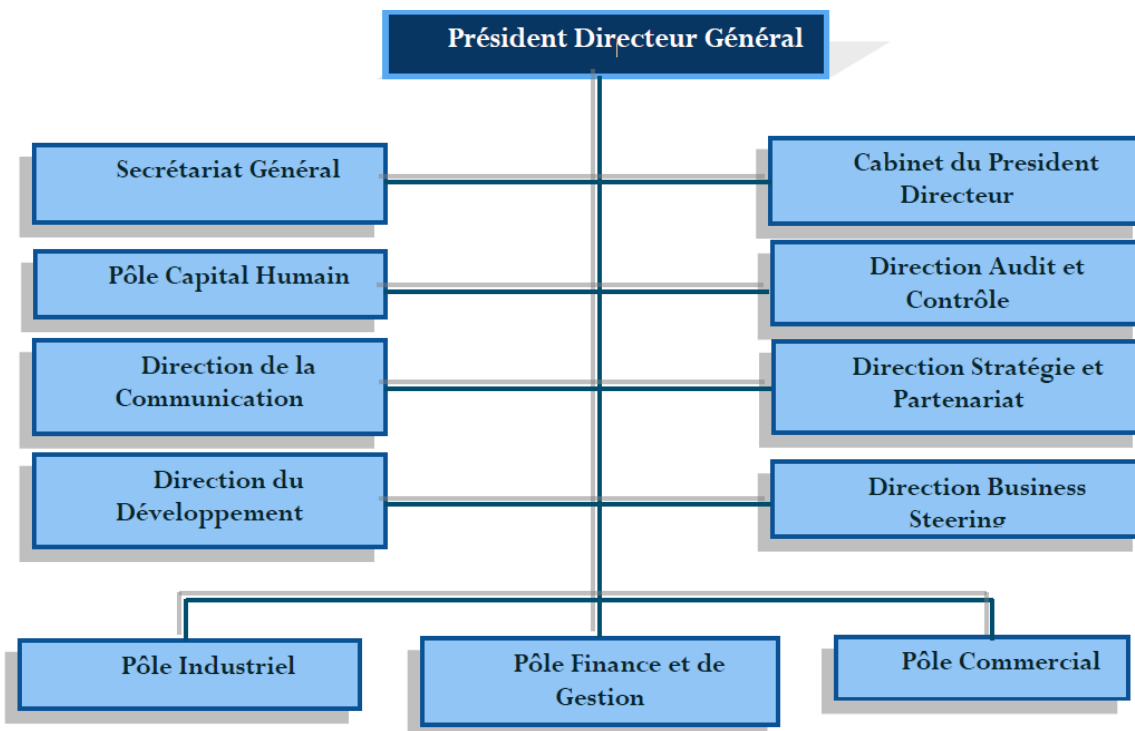


Figure 1: Organigramme du groupe office chérifien de phosphate

III. Présentation De Maroc Phosphore Jorf Lasfar

Le complexe MAROC PHOSPHORE comprend plusieurs ateliers :

1. Atelier sulfurique :

Six unités de production d'acide sulfurique monohydrate de capacité 2.650 T/j chacune, utilisant le procédé à double absorption permettant d'obtenir de bons rendements.

La fabrication de l'acide sulfurique est réalisée en générale en 3 étapes :

La combustion consiste à brûler du soufre dans un four pour former l'anhydride sulfureux(SO₂) :



La conversion consiste à combiner l'anhydride sulfureux à l'oxygène dans un convertisseur pour produire de l'anhydride sulfurique (SO₃) :

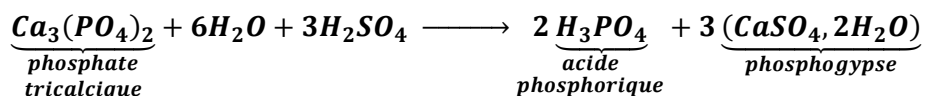


L'absorption consiste à combiner l'anhydride sulfurique à l'eau dans des tours d'absorption pour former une solution contenant 98 à 99% d'acide sulfurique (H₂SO₄).



2. Atelier phosphorique :

La fonction essentielle de cet atelier est la production d'acide phosphorique à partir de la réaction du phosphate broyé avec l'acide sulfurique et la filtration pour produire un acide concentré de 29% en P₂O₅. Les lignes de réaction dont dispose l'unité permettent une production à 54% en P₂O₅, effectuée au niveau de la section concentration d'acide phosphorique.



3. Atelier engrais :

Les processus de fabrication d'acide phosphorique à partir des autres ateliers aboutissent au superphosphate simple ou triple qui est utilisé directement comme engrais ou associé à d'autres sources d'azote ou de potassium pour produire des engrais composés de :

- DAP : Di-Ammonium Phosphate avec une teneur de 46% en P₂O₅.
- TSP : Triple Super Phosphate avec un seul élément fertilisant qui est le phosphate.
- ASP : Ammonium Super Phosphate, 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.

4. Atelier des utilités :

- Une centrale thermoélectrique avec 3 groupes turboalternateurs de 37 MW chacun.
- Un réservoir d'eau douce et une station de traitement de 2000m³/h.
- Une station de reprise d'eau de mer de 60000m³/h.
- Une station de compression d'air.

5. Installations portuaires :

- Hangar de stockage de soufre solide (30000 tonnes).
- Unité de fusion filtration de soufre.
- 3 Bacs de stockage de soufre liquide (15000 tonnes chacun).
- Bacs de stockage d'acide sulfurique et de soude caustique.
- 2 Bacs atmosphériques de stockage d'ammoniac (15000 tonnes chacun).
- Station de filtration et de pompage d'eau de mer.
- Station d'ensachage des engrais destinés à l'exploitation.

6. Les principaux hangars et bacs de stockage.

- 1 hangar pour le soufre solide.
- 4 hangars pour le phosphate.
- 7 hangars pour les engrais.
- 2 bacs au port et 12 à l'usine pour le soufre liquide ,14 bacs pour P₂O₅.
- 2 bacs pour acide phosphorique purifié.

Présentations du Laboratoire Central

Le laboratoire central a pour mission générale de contribuer à la réalisation, au moindre coût des objectifs de la Direction par son contrôle et par les prestations fournies dans le domaine de la qualité des produits.

On peut diviser le service laboratoire central en :

1- Salle d'analyse A qui comprend :

- Poste des phosphates.
- Poste des engrais.
- Poste de phosphogypse.
- Poste de l'acide phosphorique.

2- Salle d'analyse B :

- Poste des eaux.
- Poste de l'environnement.
- Poste de soufre.
- Poste d'acide purifié.

3- Deux salles physiques, salle de préparation des réactifs, salle des balances, salle d'étuvage et salle d'attaque.

1) Les activités du laboratoire central

Le laboratoire exerce un contrôle journalier sur toutes les installations pour assurer leurs bonnes marches. Il effectue plusieurs types d'analyses sur divers échantillons visant à :

- Contrôler les matières premières (phosphate, soufre, ammoniac, eau,...).
- Contrôler les eaux de la TED (Traitement des eaux douces) et celle des chaudières.
- Analyser les produits intermédiaires et produits finis (acide sulfurique, acide phosphorique et engrais).
- Evaluer les rejets solides (gypse), liquides et gazeux.

2) Méthodes d'analyse utilisées

Les prestations effectuées par le laboratoire central sont réalisées pour des clients internes, qui sont les différents ateliers et services du pôle chimie Jorf Lasfar. Parfois, le laboratoire central effectue des prestations pour des clients externes soit du groupe OCP ou autre.

Parmi les méthodes d'analyses quantitatives utilisées dans le laboratoire on peut citer :

- Gravimétrie.
- Volumétrie.
- Spectroscopie d'absorption de l'ultraviolet et du visible.
- Spectrophotométrie à flux continu.
- Les spectromètres à plasma (ICP).
- Le spectrophotomètre d'absorption atomique...

Partie II: Généralités sur la validation

I. Notions générales

I.1 Définition de la validation

Il est assez facile de se mettre d'accord sur une définition de la validation d'une méthode d'analyse, « valider c'est établir à l'évidence, avec un degré de confiance élevée et sous une forme documentée, qu'un procédé déterminé permet d'obtenir un produit ou un service qui atteint effectivement des spécifications définies à l'avance » C'est donc porter des preuves que la méthode d'analyse est adaptée à des objectifs bien définis.

La définition tirée de la norme ISO 17025 est : « la confirmation par examen et l'apport de preuves objectives du fait que les prescriptions particulières en vue d'une utilisation prévue déterminée sont remplies ».

A partir de ces deux définitions on peut conclure que la validation consiste en une suite d'études expérimentales qui permettent de prouver que la méthode et en accord avec son domaine d'application.

I.2 Caractérisation des performances d'une méthode d'analyse

La norme française NF T 90-210 (Mai 2009) faite suite à l'enquête relative à la révision de la norme XP T 90-210 (1999) pour la validation des méthodes d'analyses physico-chimiques.

La norme XP T 90-210 (1999) traite les résultats des essais dans des conditions de répétabilité pour l'étude de l'étalonnage, la limite de quantification, la spécificité et la comparaison entre les deux méthodes.

Les critères de performance étaient vérifiés par rapport à un écart-type de répétabilité, ce qui pouvait conduire à des conclusions fausses en raison d'une répétabilité trop faible.

La présente révision s'applique aux méthodes complètement développées et mises au point et fournit en particulier des outils statistiques pour vérifier dans des conditions de fidélité intermédiaire :

- la fonction d'étalonnage appliquée dans un domaine d'étalonnage, lorsque c'est nécessaire ;

- une limite de quantification présumée ;
- l'influence de l'étape de préparation lorsque celle-ci n'est pas prise en compte dans l'étude de l'étalonnage ;
- l'exactitude de la méthode sur des échantillons associés à une valeur de référence.

Elle définit les moyens à mettre en œuvre par un laboratoire afin de déterminer lui-même les caractéristiques d'une méthode d'analyse quantitative.

I.3 Organisation des protocoles de mesure

Les essais ont pour objet de définir les performances d'une méthode d'analyse quantitative, employée dans un laboratoire. Le mode opératoire mis en œuvre lors des études d'évaluation doit être le même que celui qui sera utilisé en routine.

Deux protocoles sont proposés selon le type de méthode à évaluer.

Tableau 1: Type de protocole

Protocole 1 Méthode développée ou adaptée	Protocole 2 Méthode normalisée utilisée dans son domaine d'application
Limite de quantification	Limite de quantification
Rendements	Rendements
Interférences	
Exactitude	

L'évaluation sera complète avec l'estimation des incertitudes.

II. Évaluation des performances d'une méthode dans le laboratoire.

II.1 Étude d'une limite de quantification présumé de la méthode : plan B

La limite de quantification LQ est la plus petite quantité d'analyte pouvant être quantifiée dans des conditions expérimentales décrites avec une exactitude définie. Le calcul de ce paramètre est réalisé à partir d'une série de 10 prises sur des blancs sachant que :

$$LQ = X_{\text{blanc}} + (10 * S_{\text{blanc}})$$

La limite de détection LD est la plus petite quantité à examiner dans un échantillon pouvant être détectée, mais non quantifiée comme une valeur exacte dans les conditions expérimentales décrites dans la procédure. On peut la calculer en utilisant une série de 10 prises de blancs sachant que :

$$LD = X_{\text{blanc}} + (3 * S_{\text{blanc}})$$

II.1.1 Objectif

Le plan d'expériences de type B permet de vérifier qu'une limite de quantification présumée LQ est acceptable dans une matrice considérée. Cette vérification doit être impérativement réalisée dans les conditions d'application de la méthode en routine.

II.1.2 Organisation des essais

Réaliser des essais sur un matériau choisi ou préparé à la valeur proposée pour une limite de quantification avec au moins $n \geq 5$ essais sur le matériau et l'analyser dans des conditions de fidélité intermédiaire.

Chaque analyse est répétée au moins $r \geq 2$ fois dans des conditions de répétabilité.

Si l'échantillon est instable procéder à plusieurs préparations.

Quand ce n'est pas possible, on préparera une solution synthétique la plus représentative possible de la matrice considérée.

Tableau 2: Organisation des essais : plan B

Série	Répétitions		
	1	...	r
1	$z_{1,1}$...	$z_{1,r}$
...
i	$z_{i,1}$...	$z_{i,r}$
...
n	$z_{n,1}$...	$z_{n,r}$

1.2.1 Estimation des paramètres d'exactitude de la limite de quantification présumée

Calculer les statistiques suivantes sur les grandeurs mesurées.

- $\overline{\overline{z_{LQ}}}$ grandeur moyenne calculée.
- S_{LQ} écart-type de fidélité intermédiaire calculée (voir Annexe 2).

1.2.2 Interprétation des paramètres d'exactitude pour la limite de quantification présumée

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

$$1) \overline{\overline{z_{LQ}}} - 2 * S_{LQ} > LQ - 60\% * LQ$$

$$2) \overline{\overline{z_{LQ}}} + 2 * S_{LQ} < LQ + 60\% * LQ$$

Si au moins une des deux inégalités n'est pas vérifiée alors la limite de quantification n'est pas vérifiée.

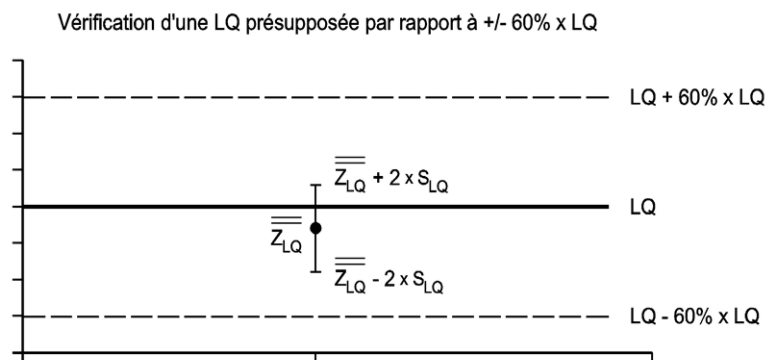


Figure 2: Exemple de limite de quantification acceptée

II.2 Étude des rendements : plan d'expériences de type C

II.2.1 Objectif

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

II.2.2 Organisation des essais

Réaliser des essais sur au moins deux niveaux d'ajout d'un même matériau représentatif à l'intérieur du domaine d'application de la méthode.

Les niveaux d'ajout pourront être de 20% et 80% de la concentration maximale du domaine d'application.

Réaliser au moins $n \geq 5$ essais à chaque niveau et les analyser dans des conditions de fidélité intermédiaire en incluant l'étape de préparation.

Chaque analyse est répétée au moins $r \geq 2$ fois dans des conditions de répétabilité.

Tableau 3: Organisation des essais pour un niveau d'ajout: plan C

Série	Teneur initiale avant ajout	Teneur ajoutée	Teneur retrouvée		Rendement en %	
			1	2	1	2
1						
2						
n						

II.2.2.1 Estimation des paramètres d'exactitude pour un niveau d'ajout

Calculer les statistiques suivantes sur les rendements mesurés pour chaque niveau d'ajout à partir du tableau d'exactitude.

- \bar{R} Rendement moyen calculé.
- s_{FI} écart-type de fidélité intermédiaire calculé (voir Annexe 2).

II.3 Étude de spécificité

C'est la capacité d'une méthode de mesurer un analyte particulier dans un échantillon sans que cette mesure soit faussée par d'autres composants de l'échantillon (impuretés, produits de dégradation, matrice...).

II.3.1 Objectif

L'objectif de l'étude consiste à vérifier que la méthode mesure l'intégralité de l'analyte. Il convient en particulier d'étudier les interférences qui agissent directement sur la réponse de l'analyte. Le plan d'expérience se base sur des ajouts dosés du composé recherché.

II.4 Étude de l'exactitude : plan d'expériences de type D

L'exactitude correspond à l'erreur totale d'un système donnée. Ce paramètre est défini par la fidélité et la justesse qui correspondent aux erreurs aléatoire et systématique respectivement.
Or Exactitude= Fidélité +Justesse.

II.4.1 Objectif

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

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

Partie III: Généralités sur les engrais et les méthodes utilisées pour

la détermination de la teneur de l'oxyde de potassium

I. Généralités sur les engrais :

1) Définition et propriétés

Les engrais sont des substances organiques ou minérales, souvent utilisées en mélanges, destinées à apporter aux plantes des compléments d'éléments nutritifs de façon à améliorer leur croissance et augmenter le rendement et la qualité des cultures.

2) 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) Terminologie et type des engrais

3.1. Les engrais simples

Ce sont des engrais ayant une teneur déclarée en un seul élément fertilisant majeur N, P ou K. Cette appellation reste valable même si l'engrais contient l'élément fertilisant majeur sous plusieurs formes différentes ou s'il contient des éléments secondaires.

3.2. Engrais composés :

Ce sont des engrais ayant des teneurs déclarées avec au moins deux éléments fertilisants majeurs. Il s'agit des engrais NP, PK, NK et 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 l'indication des teneurs exprimées en pour cent, en masse dans la formule de l'engrais, s'effectue dans l'ordre $N_2 - P_2O_5 - K_2O$.

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 Sulfate Phosphate 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 contient 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.

4) Les constituants des engrais

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

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

Constituant fondamental des protéines et de la chlorophylle (pigment donnant leur couleur verte aux plantes). Joue un rôle de premier plan dans la croissance des plantes. Sert aussi de nourriture aux microorganismes du sol.

4.2. Le phosphore

Joue un rôle important dans la croissance des racines, l'implantation des jeunes plantes, la floraison, la production et le mûrissement des fruits, la photosynthèse, la respiration et la croissance générale de la plante.

4.3. Le potassium :

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

Le potassium donne la qualité aux grains et aux fruits. Il favorise la formation des sucres et de la fécule. Il 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 du potassium sont étroitement liés, en conséquence, 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 K_2O en K , multiplier par 0,83. Pour convertir K en K_2O , diviser par 0,83.

5) La quantité nécessaire de potassium pour la plante :

Le potassium est un élément nutritif essentiel aux végétaux. En passant au stade de floraison, le besoin en potassium augmente proportionnellement.

Le potassium joue un rôle significatif dans l'absorption et la gestion de l'eau par la plante, il influence :

- **L'absorption de l'eau par les racines**
- **Le fonctionnement des stomates**
- **La turgescence de la plante**
- **Le transport des glucides dans la plante**

On estime que les plantes assimilent de 5 à 10 fois plus de potassium que d'azote ou de phosphore.

La carence en potassium se manifeste par la production d'une plante molle et chétive.

Les feuilles développent des tâches nécrosées en surface, en partie provoquées par le manque d'eau servant à rafraîchir les feuilles, comme présenté dans l'image suivante :



Figure 3: Carence en potassium sur plant de tomate

Un excès de potassium peut causer des marques de brûlures aux extrémités des feuilles.

6) Le potassium dans le sol

La distinction entre les différentes formes de potassium dans le sol repose sur le degré de leur disponibilité pour les plantes, les formes de K dans les compartiments peuvent se représenter selon le schéma suivant:

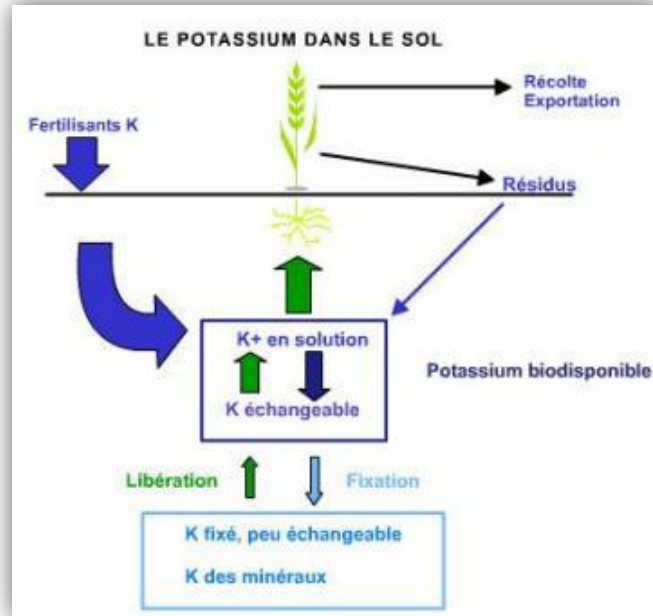


Figure 4: Les compartiments du potassium dans le sol

On trouve le potassium dans le sol sous quatre formes :

- 1-En solution dans l'eau du sol.
- 2-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.

II. Procédé de fabrication des engrais NPK

La fabrication des engrais nécessite une teneur de l'acide phosphorique qui est produit par la réaction de minerai phosphaté avec l'acide sulfurique, à l'aide d'un procédé humide, L'acide phosphorique obtenu est ensuite utilisé dans la production d'une série d'engrais liquide ou solide.

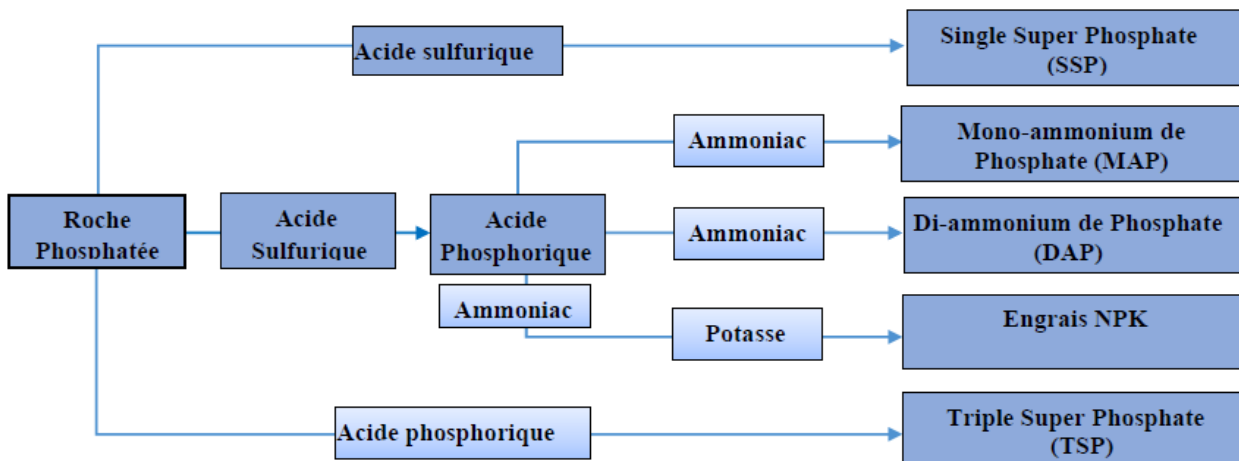


Figure 5: schéma du procédé de fabrication des engrais

III. Les méthodes d'analyse de potassium

Le potassium est le troisième plus important élément nutritif des plantes et des cultures après l'azote et le phosphore. La potasse est le nom commun de divers sels extraits et fabriqués qui contiennent du potassium. Aujourd'hui, plus de 30 millions de tonnes des produits potassiques sont obtenues dans le monde chaque année, la plupart (environ 90%) étant issues du chlorure de potassium (KCl). Pour déterminer la teneur en potassium dans les engrais on utilise deux méthodes :

1) Méthode d'analyse de potassium par volumétrie:

La volumétrie ou la titrimétrie permet de déterminer le titre d'une solution à partir d'un type de dosage (directe ou en retour). Les volumes doivent être mesurés à l'aide de pipettes jaugées et de burettes graduées. Les différentes analyses volumétriques sont basées sur des réactions rapides, complexes et de fin visible, ces réactions mettent en jeu un échange des protons H^+ pour les dosages acido-basique, un échange électronique en cas des dosages des couples redox ou par des agents complexant .

a) Principe

Précipitation des chlorures liés au Potassium par un excès de la solution titrée de nitrate d'argent et dosage de l'excès d'AgNO₃ avec une solution de thiocyanate d'ammonium NH₄SCN de titre connu en présence d'alun ferrique comme indicateur coloré.

b) Domaine d'application

La méthode d'analyse est applicable pour les Engrais NPK et KCl à usage industriel.

c) Réactifs & Appareillage

Réactifs :

- Eau distillé déionisée.
- Nitrate d'argent AgNO₃ à 0.1N.
- Thiocyanate d'ammonium NH₄SCN à 0.1N.
- Alun ferrique.

Appareillage :

- Balance de précision.
- Matériel courant du laboratoire.
- Burette de 25 ml graduée à 0.1 ou 0.05 ml.

d) Mode opératoire

- ✓ Peser 1.5g de l'échantillon broyé et tamisé à 500 µm.
- ✓ Introduire la prise d'essai dans une fiole de 500 ml contenant déjà environ 200 ml d'eau distillée.
- ✓ Agiter énergiquement pendant 30 minutes.
- ✓ Compléter au trait de jauge avec l'eau distillée.
- ✓ Homogénéiser et filtrer sur un filtre ordinaire en éliminant les premiers millilitres du filtrat.
- ✓ Pipeter 50ml du filtrat et le mettre dans un erlenmeyer de 250 ml.
- ✓ Ajouter 10ml d'AgNO₃ (0.1N) et 10ml d'alun ferrique.
- ✓ Titrer avec NH₄SCN jusqu'au virage du blanc au rouge brique.

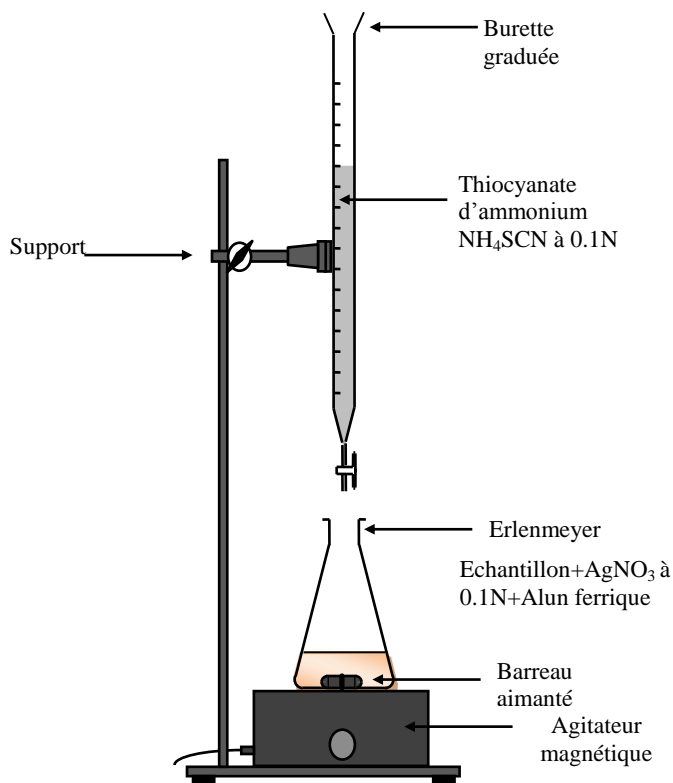
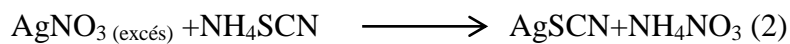
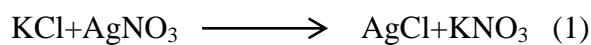


Figure 6: Principe de la titrimétrie en retour

e) Expression des résultats



Démonstration:

$$n_T = n(\text{KCl}) + n(\text{NH}_4\text{SCN})$$

$$n(\text{KCl}) = n_T - n(\text{NH}_4\text{SCN})$$

$$\frac{m(\text{KCl})}{M(\text{KCl})} = 10 \cdot 0.1 \cdot 10^{-3} - T_b \cdot 0.1 \cdot 10^{-3} = 10^{-3} \cdot 0.1 \cdot (10 - T_b)$$

Avec:

$$\left\{ \begin{array}{l} 2\text{KCl} \longrightarrow \text{K}_2\text{O} \\ n(\text{KCl}) = 2n(\text{K}_2\text{O}) \\ \frac{m(\text{KCl})}{M(\text{KCl})} = 2 \cdot \frac{m(\text{K}_2\text{O})}{M(\text{K}_2\text{O})} \end{array} \right.$$

$$2 \cdot \frac{m(\text{K}_2\text{O})}{M(\text{K}_2\text{O})} = 10^{-3} \cdot 0.1 \cdot (10 - T_b)$$

$$m(K_2O) = \frac{M(K_2O)}{2} * 0.1 * 10^{-3} * (10 - T_b)$$

$$m(K_2O) \longrightarrow 50\text{ml}$$

$$m'(K_2O) \longrightarrow 500\text{ml}$$

➔ Avec 50ml le volume de prélèvement et 500ml le volume de la fiole

$$m'(K_2O) = \frac{94.2}{2} * 0.1 * 10^{-3} * (10 - T_b) * \frac{500}{50}$$

$$m'(K_2O) \longrightarrow \text{PE}$$

$$\%(K_2O) \longrightarrow 100\text{g}$$

$$\%K_2O = \frac{94.2}{2} * 0.1 * 10^{-3} * (10 - T_b) * \frac{500}{50} * \frac{95}{100}$$

➔ Soit : 0.95=Facteur de correction (lié à la pureté de KCl).

Application numérique :

$$\%K_2O = \frac{10 - T_b * 4.475}{PE}$$

Avec T_b : La tombée de burette de Thiocyanate d'ammonium à 0.1N en ml.

PE : prise d'essai en g.

2) Méthode d'analyse de potassium par gravimétrie

Cette méthode est basée sur la formation d'un précipité en ayant recours à un agent de précipitation approprié, l'élément à doser est précipité sous forme insoluble de formule connue, séparé par la suite à l'aide d'un filtre, lavé puis séché ou calciné, puis pesé.

a) Principe

Précipitation du potassium par le tétraphénylborate de sodium en milieu faiblement alcalin sous forme de tétraphénylborate de potassium : $K [(C_6H_5)_4B] = 358.33$

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 diamine tétracétique (EDTA) pour complexer ceux des cations étrangers tels que Ca^{2+} et Fe^{3+} .

a) Domaine d'application

Les engrais potassique soluble dans l'eau.

b) Réactifs & Appareillage

Réactifs

- Hydroxyde de sodium : solution à 200g/l.
- Sel disodique de l'acide éthylène diamine tétracétique (EDTA) : solution à 40g/l.
- Formaldéhyde.
- Tétraphénylborate de sodium (TPBS).
- Solution de lavage.
- Bleu de thymol.

Appareillages

- Balance analytique.
- Main en nickel.
- Plaque chauffante.
- Pompe à vide.
- Etuve réglable à 250 ± 10 °C.
- Creuset à plaque filtrante en verre fritté de porosité de $5\mu\text{m}$ à $20\mu\text{m}$.
- Dessiccateur.
- Etuve réglable permettant de travailler à $110^\circ\text{C} \pm 10^\circ\text{C}$.
- Matériel courant du laboratoire.

c) Mode opératoire

Extraction :

- ✓ Peser à 0.5mg près environ 5g de l'échantillon.
- ✓ Verser la prise d'essai dans une fiole conique de 500ml contenant déjà 300ml d'eau distillée, couvrir d'un verre de montre.
- ✓ Porter à douce ébullition pendant 30mn.
- ✓ Refroidir à environ 20°C.
- ✓ Transvaser le contenu dans une fiole de 500ml.
- ✓ Compléter au volume, homogénéiser, filtrer sur filtre plissé sec.
- ✓ Rejeter les premiers millilitres de filtrat et recueillir le filtrat clair dans un flacon sec.

Préparer le creuset filtrant en le plaçant dans l'étuve réglée à 110°C ; sécher jusqu'à masse constante (environ 1 heure) puis tarer après refroidissement jusqu'à température ambiante dans le dessiccateur.

Dosage :

- ✓ Prélever 10 ml du filtrat provenant de l'étape d'extraction et l'introduire dans un bêcher de 250ml.
- ✓ Ajouter 10ml de formaldéhyde.
- ✓ Ajouter 10ml d'EDTA.
- ✓ 2 à 3 gouttes du bleu de thymol.
- ✓ Ajouter goutte à goutte l'hydroxyde de sodium jusqu'à coloration nettement bleu puis 1ml en excès.
- ✓ Tout en agitant manuellement le bêcher sans interruption, introduire 40ml de TPBS.
- ✓ Laisser reposer 15min.
- ✓ Ensuite décanter la solution sur le creuset lui-même placé sur la fiole conique à filtrer sous pression.
- ✓ Laver 3 fois le précipité avec 40ml de solution de lavage
- ✓ Laver avec 10ml d'eau distillée.
- ✓ Placer le creuset dans l'étuve (environ 90 mn).
- ✓ Laisser refroidir dans un dessiccateur jusqu'à une température ambiante.

d) Réaction chimique

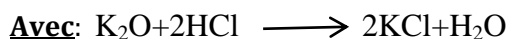


e) Expression des résultats

$$n(\text{KCl}) = n(\text{TPBK}) \quad \Rightarrow \quad m(\text{KCl}) = \frac{m(\text{TPBK})}{M(\text{TPBK})} * M(\text{KCl})$$

$$\left\{ \begin{array}{l} m(\text{KCl}) \longrightarrow V_{\text{pip}} \\ m'(\text{KCl}) \longrightarrow V_{\text{enf}} \end{array} \right. \quad \Rightarrow \quad m'(\text{KCl}) = \frac{m(\text{KCl}) * V_{\text{enf}}}{V_{\text{pip}}}$$

$$m'(\text{KCl}) = \frac{m(\text{TPBK})}{M(\text{TPBK})} * M(\text{KCl}) * \frac{V_{\text{enf}}}{V_{\text{pip}}}$$



$$\frac{n(\text{KCl})}{2} = n(\text{K}_2\text{O}) \rightarrow m(\text{K}_2\text{O}) = \frac{m(\text{KCl})}{2 * M(\text{KCl})} * M(\text{K}_2\text{O})$$

$$m(\text{K}_2\text{O}) = \frac{m(\text{TPBK})}{M(\text{TPBK})} * M(\text{KCl}) * \frac{V_{\text{enf}}}{V_{\text{pip}}} * \frac{M(\text{K}_2\text{O})}{2M(\text{KCl})}$$

Or: $\% K_2O = \frac{m(K_2O)}{PE} * 100$

$$\% K_2O = \frac{m(TPBK)}{358.33} * \frac{V_{enf}}{V_{pip}} * \frac{94.196}{2} * \frac{100}{PE}$$

Application numérique :

$$\% K_2O = 0.1314 * \frac{m(TPBK)}{PE} * \frac{V_{enf}}{V_{pip}} * 100$$

Soit :

PE : est la masse en (g) de la prise d'essai.

m : est la masse en (g) du précipité.

V₀ : est le volume en (ml) de la solution d'extraction de la prise d'essai (PE).

V : est le volume en (ml) de solution d'extraction prélevé pour le dosage.

0.1314 : est la masse en (g) de K₂O correspondant à 1.0g de TPBK.

Partie IV: La validation de la méthode de dosage de l'oxyde de potassium,

par volumétrie et par gravimétrie comme méthode de référence.

I. Estimation de la limite de détection et de quantification avec des valeurs de blanc non nulles

1) Dosage volumétrique :

A partir d'une solution synthétique de (KCl) a faible concentration en analyte, proche du blanc, on analyse 10 échantillons dans les conditions de fidélité intermédiaire et on calcule l'écart-type des résultats et la valeur moyenne.

- On définit conventionnellement la limite de détection par la formule :

$$LD = 3 * S$$

- On définit conventionnellement la limite de quantification par la formule :

$$LQ = 10 * S$$

Tableau 4: Résultat de l'estimation de LQ et LD par volumétrie

N°ESSAI	TB (ml)	%K ₂ O
1	9,63	0,828
2	9,68	0,716
3	9,53	1,052
4	9,68	0,716
5	9,55	1,007
6	9,56	0,984
7	9,54	1,029
8	9,66	0,761
9	9,68	0,716
10	9,65	0,783
Moyenne (%)		0,859
écart-type (%)		0,142
LD (%)		0,426
LQ (%)		1,420

D'après les résultats présentés dans la table 4 on remarque que :

La limite de détection en % de K₂O est de l'ordre de 0.4 et la limite de quantification en % de K₂O est de l'ordre de 1.4

2) Dosage gravimétrique :

A partir d'une solution synthétique de (KCl) à faible concentration en analyte, proche du blanc, on analyse 10 échantillons dans les conditions de fidélité intermédiaire et on calcule l'écart-type des résultats et la valeur moyenne.

- La limite de détection est égale 3 fois l'écart-type correspondant : $LD = 3 * S$
- La limite de quantification est égale 10 fois l'écart-type correspondant : $LQ = 10 * S$

Tableau 5: Résultat de l'estimation de LQ et LD par gravimétrie

N° ESSAI	m_i (g)	m_f (g)	Δm (g)	% K ₂ O
1	29,7693	29,7701	0,0008	0,11
2	30,1113	30,1144	0,0031	0,41
3	29,7673	29,7696	0,0023	0,30
4	48,5077	48,511	0,0033	0,43
5	47,2136	47,2153	0,0017	0,22
6	30,0637	30,0653	0,0016	0,21
7	29,172	29,1733	0,0013	0,17
8	29,8672	29,8696	0,0024	0,32
9	28,7603	28,762	0,0017	0,22
10	29,3858	29,3881	0,0023	0,30
Moyenne (%)	0,27			
écart-type (%)	0,1026			
LD (%)	0,3077			
LQ (%)	1,0258			

D'après les résultats présentés dans la table 5 on remarque que :

La limite de détection en % de K₂O est de l'ordre de 0.3 et la limite de quantification en % de K₂O est de l'ordre de 1.

II. Étude d'une limite de quantification présumée de la méthode : plan B

L'objectif de cette étude est de vérifier qu'une limite de quantification proposée LQ est acceptable dans une matrice considérée avec un écart maximal acceptable.

1) Dosage volumétrique :

* Etape I : Procédure expérimentale

Cinq échantillons de chlorure de potassium KCl sont préparés à une valeur de LQ présumée à 1.4% en oxyde de potassium puis sont analysés dans des conditions de fidélité intermédiaire. Chaque analyse est répétée deux fois dans des conditions de répétabilité.

Tableau 6: Résultats du matériau de référence dans une série

Conditions de fidélité intermédiaire	Résultats du matériau de référence dans une série (%)		Nombre de répétitions	Moyenne (%)	Variance des séries
	n°1	n°2			
Séries	n°1	n°2	r_i	\bar{z}_i	S_i^2
15/02/2017	1,3527	1,3993	2	1,38	0,0011
16/02/2017	1,4926	1,4460	2	1,47	0,0011
17/02/2017	1,3060	1,2594	2	1,28	0,0011
20/02/2017	1,5859	1,4926	2	1,54	0,0044
21/02/2017	1,8658	1,6792	2	1,77	0,0174

* **Etape II : calculer les paramètres d'exactitudes.**

Tout d'abord on a calculé les statistiques suivantes (Annexe 2):

- $\bar{\bar{z}}_{LQ}$ moyenne générale.
- S_{LQ} écart-type de fidélité intermédiaire

Tableau 7: Estimation des paramètres d'exactitude de la limite de quantification

présupposée

Moyenne générale : $\bar{\bar{z}}$	1,4880
Ecart-type de fidélité intermédiaire : S_{FI}	0,1928
Nombre de séries n	5
Nombre de répétitions par série r	2
Variance de répétabilité : $s_{répét}^2$	0,00500
Variance des moyennes: $s(\bar{z}_i)^2$	0,03465
Variance inter-séries : s_B^2	0,03215
Variance de fidélité intermédiaire : S_{FI}^2	0,03715
Ecart-type de répétabilité : $s_{répét}$	0,07074

- * **Etape II : vérifier l'exactitude de la limite de quantification proposée par rapport à un écart maximal acceptable.**

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

$$\bar{\bar{Z}}_{LQ} - 2 * S_{LQ} > LQ - 60\% * LQ \quad (1)$$

$$\bar{\bar{Z}}_{LQ} + 2 * S_{LQ} < LQ + 60\% * LQ \quad (2)$$

Tableau 8: Vérification des paramètres d'exactitude de la limite de quantification présumée

Réf	1,4000
EMA	0,8400
Limite haute d'acceptabilité ($LQ + 60\% * LQ$)	2,2400
$\bar{\bar{z}} + 2 * S_{FI}$	1,8735
$\bar{\bar{z}} - 2 * S_{FI}$	1,1024
Limite basse d'acceptabilité ($LQ - 60\% * LQ$)	0,5600

Conclusion :

D'après les calculs, on peut voir clairement que les deux inégalités $\bar{\bar{Z}}_{LQ} - 2 * S_{LQ} > LQ - 60\% * LQ$ et $\bar{\bar{Z}}_{LQ} + 2 * S_{LQ} < LQ + 60\% * LQ$ sont vérifiées sur le matériau de référence, donc l'exactitude de la limite présumée à 1.4% est vérifiée.

2) Dosage gravimétrique :

- * **Etape I : Procédure expérimentale**

Cinq échantillons de chlorure de potassium KCl sont préparés à une valeur de LQ présumée à 1% en oxyde de potassium puis sont analysés dans des conditions de fidélité intermédiaire. Chaque analyse est répétée deux fois dans des conditions de répétabilité.

Tableau 9: Résultats du matériau de référence dans une série

Conditions de fidélité intermédiaire	Résultats du matériau de référence dans une série (%)		Nombre de répétitions	Moyenne	Variance des séries
	n°1	n°2			
Séries	n°1	n°2	r_i	\bar{z}_i	s_i^2
15/02/2017	0,9320	0,9452	2	0,94	0,0001
16/02/2017	0,9845	0,9714	2	0,98	0,0001
17/02/2017	1,0239	1,0239	2	1,02	0,0000
20/02/2017	0,9977	0,9845	2	0,99	0,0001
21/02/2017	1,0108	1,0108	2	1,01	0,0000

* **Etape II : calculer les paramètres d'exactitudes.**

Tout d'abord on a calculé les statistiques suivantes :

- $\bar{\bar{z}}_{LQ}$ moyenne générale.
- S_{LQ} écart-type de fidélité intermédiaire

Tableau 10: Estimation des paramètres d'exactitude de la limite de quantification présumée

Moyenne générale : $\bar{\bar{z}}$	0,9885
Ecart-type de fidélité intermédiaire : s_{FI}	0,0334
Nombre de séries n	5
Nombre de répétitions par série r	2
Variance de répétabilité : $s_{répét}^2$	0,00005
Variance des moyennes: $s(\bar{z}_i)^2$	0,00109
Variance inter-séries : s_B^2	0,00106
Variance de fidélité intermédiaire : s_{FI}^2	0,00112
Ecart-type de répétabilité : $s_{répét}$	0,00721

- * **Etape II : vérifier l'exactitude de la limite de quantification proposée par rapport à un écart maximal acceptable.**

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

$$\bar{\bar{Z}}_{LQ} - 2 * S_{LQ} > LQ - 60\% * LQ \quad (1)$$

$$\bar{\bar{Z}}_{LQ} + 2 * S_{LQ} < LQ + 60\% * LQ \quad (2)$$

Tableau 11: Vérification des paramètres d'exactitude de la limite de quantification présumée

Réf	1,0000
EMA	0,6000
Limite haute d'acceptabilité	1,6000
$\bar{\bar{z}} + 2 * S_{FI}$	1,0553
$\bar{\bar{z}} - 2 * S_{FI}$	0,9217
Limite basse d'acceptabilité	0,4000

Conclusion :

D'après les calculs, on peut voir clairement que les deux inégalités $\bar{\bar{Z}}_{LQ} - 2 * S_{LQ} > LQ - 60\% * LQ$ et $\bar{\bar{Z}}_{LQ} + 2 * S_{LQ} < LQ + 60\% * LQ$ sont vérifiées sur le matériau de référence, donc l'exactitude de la limite présumée à 1.4% est vérifiée.

Interprétation sur les résultats des deux méthodes :

Si on compare la LD et LQ de la méthode gravimétrie avec celle obtenus par la méthode volumétrie on constate que les deux méthodes peuvent déterminer les basses teneurs en oxyde de potassium.

III. Étude des rendements : plan C

L'étude de rendement permet de connaître le pourcentage de récupération d'une quantité connue d'analyte ajoutée à un échantillon précédemment analysé

1) Dosage gravimétrique

- * **Etape I : Procédure expérimental**

Pour cette étude, nous réalisons 2 niveaux d'ajout de chlorure de potassium sur une matrice engrais connu, 5 séries sur chaque niveau afin de les analyser dans des conditions de fidélité intermédiaire. Les niveaux correspondent à 20% et 80% du maximum du domaine d'application.

Les résultats obtenus sont présentés comme suivant avec :

$$\text{➤ } R(\%) = \frac{\text{teneur}_{\text{retrouvé}} - \text{teneur}_{\text{initiale}}}{\text{teneur}_{\text{ajouté}}} * 100$$

$$\text{➤ } CV_{FI} = \frac{SFI}{\text{moyenne générale } \bar{R}}$$

Tableau 12: Etude des rendements en fidélité intermédiaire sur un niveau bas à 20% du domaine

Conditions de fidélité intermédiaire des séries	Teneur initiale avant ajout (%)	Teneur ajoutée (%)	Teneur retrouvée (%)		Rendements en %		Rendement moyen	Variance des séries
			1	2	1	2	\bar{R}_i	S_i^2
01/03/2017	1	2,2	3,16	3,14	98,2	97,3	97,73	0,413
02/03/2017	1	2,2	3,22	3,27	100,9	103,2	102,05	2,583
03/03/2017	1	2,2	3,19	3,19	99,5	99,5	99,55	0,000
06/03/2017	1	2,2	3,21	3,24	100,5	101,8	101,14	0,930
07/03/2017	1	2,2	3,2	3,16	100,0	98,2	99,09	1,653

Tableau 13: Etude des rendements en fidélité intermédiaire sur un niveau haut ou à 80% du domaine

Conditions de fidélité intermédiaire des séries	Teneur initiale avant ajout (%)	Teneur ajoutée (%)	Teneur retrouvée (%)		Rendements en %		Rendement moyen	Variance des séries
			1	2	1	2	\bar{R}_i	S_i^2
15/03/2017	6,00	6,80	12,54	12,67	96,2	98,1	97,13	1,827
16/03/2017	6,00	6,80	12,62	12,74	97,4	99,1	98,24	1,557
17/03/2017	6,00	6,80	12,72	12,69	98,8	98,4	98,60	0,097
20/03/2017	6,00	6,80	12,77	12,80	99,6	100,0	99,78	0,097
21/03/2017	6,00	6,80	12,46	12,59	95,0	96,9	95,96	1,827

* **Etape 2 : L'interprétation des Paramètres d'exactitude pour chaque ajout**

Tableau 14: Les paramètres d'exactitude pour chaque ajout

Ajout	3,20%	12,80%
Nombre de séries : n	5	5
Nombre de répétitions par série : r	2	2
Variance de répétabilité : $s_{\text{répét}}^2$	1,11570	1,081
Variance des moyennes : $s(\bar{R}_i)^2$	2,90806	2,125
Variance inter-séries : s_B^2	2,35021	1,584
Variance de fidélité intermédiaire : s_{FI}^2	3,46591	2,665
Rendement moyen en % : \bar{R}	99,90909	97,9
Écart-type de fidélité intermédiaire en % : s_{FI}	1,86170	1,6
CV de fidélité intermédiaire en %	1,9%	1,7%

Conclusion et interprétation :

- Pour le niveau 20% du domaine d'application les rendements moyens obtenus s'étalent de 97.73% à 102.05%, ces derniers sont dans la gamme recommandée [95%-105%].
- Pour le niveau 80% du domaine d'application les rendements moyens obtenus s'étalent de 95.96% à 99.78%, ces derniers sont dans la gamme recommandée [95%-105%].
- Pour les deux niveaux d'ajout le rendement moyen n'est pas significativement différent de 100%, le laboratoire n'apporte pas de correction de rendement.

2) Dosage volumétrique

Pour cette étude, nous réalisons 2 niveaux d'ajout de chlorure de potassium sur une matrice engrais connu.

Les cinq échantillons de chlorure de potassium sont préparés à une valeur à 3.2% (20 % de la concentration maximale du domaine d'application), et 12.8% (80 % de la concentration maximale du domaine d'application.), puis sont analysés dans des conditions de fidélité intermédiaire. Chaque analyse est répétée deux fois dans des conditions de répétabilité.

Tableau 15: Les résultats de rendement sur un niveau bas

Conditions de fidélité intermédiaire des séries	Teneur initiale avant ajout (%)	Teneur ajoutée (%)	Teneur retrouvée (%)		Rendements en %		Rendement moyen \bar{R}_i	Variance des séries S_i^2
			1	2	1	2		
22/03/2017	2	1,2	3,2278	3,2594	102,3	105,0	103,63	3,467
23/03/2017	2	1,2	3,1803	3,1645	98,4	97,0	97,70	0,867
24/03/2017	2	1,2	3,1645	3,1961	97,0	99,7	98,36	3,467
27/03/2017	2	1,2	3,2436	3,2278	103,6	102,3	102,98	0,867
28/03/2017	2	1,2	3,1961	3,2594	99,7	105,0	102,31	13,913

Tableau 16: Les résultats de rendement sur un niveau haut

Conditions de fidélité intermédiaire des séries	Teneur initiale avant ajout (%)	Teneur ajoutée (%)	Teneur retrouvée (%)		Rendements en %		Rendement moyen \bar{R}_i	Variance des séries S_i^2
			1	2	1	2		
29/03/2017	6,700	6,100	12,6300	12,6920	97,2	98,2	97,72	0,517
30/03/2017	6,700	6,100	12,8761	12,8148	101,2	100,2	100,75	0,505
31/03/2017	6,700	6,100	12,7535	12,7995	99,2	100,0	99,61	0,284
03/04/2017	6,700	6,100	12,7842	12,8455	99,7	100,7	100,24	0,505
04/03/2017	6,700	6,100	12,7229	12,7842	98,7	99,7	99,24	0,505

* **Etape 2 : L'interprétation des Paramètres d'exactitude pour chaque ajout**

Tableau 17: Les paramètres d'exactitude pour chaque ajout

Ajout	3,20%	12,80%
Nombre de séries : n	5	5
Nombre de répétitions par série : r	2	2
Variance de répétabilité : $s_{\text{répét}}^2$	4,51617	0,463
Variance des moyennes : $s(\bar{R}_i)^2$	7,60651	1,337
Variance inter-séries : s_B^2	5,34842	1,105
Variance de fidélité intermédiaire : s_{FI}^2	9,86460	1,568
Rendement moyen en % : \bar{R}	100,99583	99,5
Écart-type de fidélité intermédiaire en % : s_{FI}	3,14080	1,3
CV de fidélité intermédiaire en %	3,1%	1,3%

Conclusion et interprétation :

- Pour le niveau 20% du domaine d'application les rendements moyens obtenus s'étalent de 97.70% à 103.63%, ces derniers sont dans la gamme recommandée [95%-105%].
- Pour le niveau 80% du domaine d'application les rendements moyens obtenus s'étalent de 97.72% à 100.75%, ces derniers sont dans la gamme recommandée [95%-105%].
- Pour les deux niveaux d'ajout le rendement moyen n'est pas significativement différent de 100%, le laboratoire n'apporte pas de correction de rendement.

III. Étude de spécificité :

Cette étude permet de vérifier que la méthode mesure l'intégralité de l'analyte. Il convient en particulier d'étudier les interférences qui agissent directement sur la réponse de l'analyte. Le plan d'expérience se base sur des ajouts dosés du composé recherché.

❖ Dosage volumétrique : méthode adaptée.

* **Etape I : Organisation des essais**

Il s'agit de retrouver de façon significative les grandeurs ajoutées sur des matériaux d'essai analysés avant et après les ajouts.

Pour cela on a effectué des ajouts dosés variables sur 10 échantillons, dont la teneur initial en oxyde de potassium dans le matériau d'essais est de 6.7%, les ajouts dosés effectués par le chlorure de potassium sont choisis de façon à couvrir le domaine d'application de la méthode.

Tableau 18:Présentation des résultats de la spécificité

Echantillon	Teneur initiale avant ajout (%)	Teneur ajouté (%)	Teneur mesurée après ajout (%)	Teneur retrouvée (mesurée -initiale) (%)	Rendement
1	6,700	0,930	7,605	0,905	97%
2	6,700	1,860	8,538	1,838	99%
3	6,700	2,790	9,424	2,724	98%
4	6,700	3,720	10,399	3,699	99%
5	6,700	4,650	11,380	4,680	101%
6	6,700	5,580	12,550	5,850	105%
7	6,700	6,510	13,120	6,420	99%
8	6,700	7,440	14,210	7,510	101%
9	6,700	8,370	15,058	8,358	100%
10	6,700	9,300	15,940	9,240	99%
Moyenne	99,74%				
Ecart-type	2,13%				
CV	2,14%				

* **Etape II : Calculs et résultats**

Le principe de la mesure de la spécificité consiste à étudier la droite de régression $y = a + b \cdot x$ et l'intervalle de confiance de chaque paramètre avec un niveau de confiance de 99%.

$$a \pm t_{1\%;n-2} * s_a \rightarrow \text{limites inf et sup à 1\%}$$

$$b \pm t_{1\%;n-2} * s_b \rightarrow \text{limites inf et sup à 1\%}$$

Décider de la spécificité de la méthode si la pente de la droite de régression est équivalente à 1 et que l'ordonnée à l'origine de la droite de régression est équivalente à 0.

Tableau 19: Les paramètres de la droite de recouvrement

	taux théorique	100%
droite : $y = a + b x$	ordonnée à l'origine (a)	pente (b)
coefficients de la droite	-0,008	1,003
écart-type sur les coefficients	0,075	0,013
limite inf à : 1%	-0,258	0,960
limite sup à : 1%	0,242	1,046
test de signification : (Hypothèses)	ordonnée à l'origine = 0	pente = 1
critère calculé : T_{obs}	0,112	0,238
valeur critique à : 1%	3,355	
conclusion	accepté	accepté

Représentation graphique de la droite de recouvrement voir figure 7

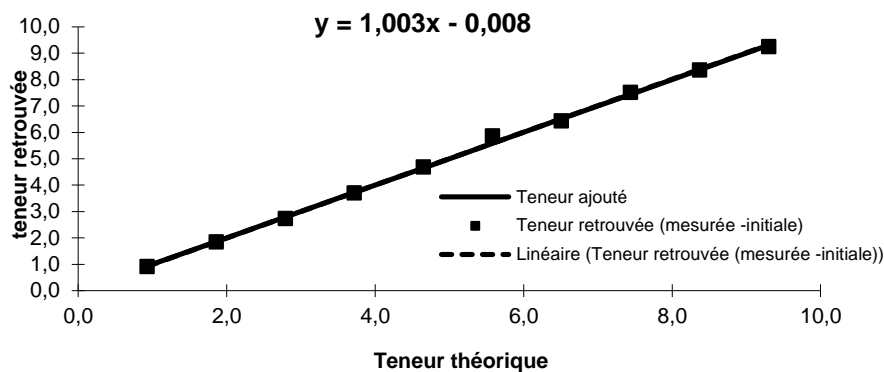


Figure 7: droite de recouvrement

Interprétation :

- T_{obs} est inférieure à T_{crit} , alors la pente de la droite de régression est équivalente à 1.
- T'_{obs} est inférieure à T_{crit} , alors l'ordonnée à l'origine de la droite de régression est équivalente à 0.
- les deux conditions sont vérifiées alors la droite de recouvrement est équivalente à la droite $y=x$, en peut conclure l'absence d'interférences, donc la spécificité est prouvée.

IV. Étude de l'exactitude : Plan D

❖ Dosage volumétrique : méthode adaptée.

* Etape I : Organisation des essais

L'exactitude de la méthode est étudiée sur des échantillons de valeur de référence, à 1.4% ,8.18% et 12.41%.

La première valeur 1.4% est issue du plan B (étude de LQ), les deux autres (8.18% et 12.41%) correspondent à des échantillons de référence [Bipea].

On effectue 5 séries d'analyse pour chaque matériau dans les conditions de fidélité intermédiaire et dans le temps de stabilité de l'échantillon, et chaque analyse est répétée deux fois dans les conditions de répétabilité.

Tableau 20: Les résultats du 1er niveau d'exactitude ou LQ (1.4 ± 0.2)

Conditions de fidélité intermédiaire	Résultats du matériau de référence dans une série (%)		Nombre de répétitions	Moyenne	Variance des séries
	n°1	n°2			
Séries	n°1	n°2	r_i	\bar{z}_i	s_i^2
J1	1,35	1,40	2	1,38	0,001
J2	1,49	1,45	2	1,47	0,001
J3	1,31	1,26	2	1,28	0,001
J4	1,59	1,49	2	1,54	0,004
J5	1,87	1,68	2	1,77	0,017

Tableau 21: Les résultats du 2e niveau d'exactitude (8.18 ± 0.8)

Conditions de fidélité intermédiaire	Résultats du matériau de référence dans une série (%)		Nombre de répétitions	Moyenne	Variance des séries
	n°1	n°2			
Séries	n°1	n°2	r_i	\bar{z}_i	s_i^2
J1	8,0389	8,0070	2	8,02	0,0005
J2	8,0855	8,0703	2	8,08	0,0001
J3	8,2270	8,1331	2	8,18	0,0044
J4	8,1959	8,1645	2	8,18	0,0005
J5	8,1640	8,1017	2	8,13	0,0019

Tableau 22: Les résultats du 3e niveau d'exactitude (12.41±0.16)

Conditions de fidélité intermédiaire	Résultats du matériau de référence dans une série (%)		Nombre de répétitions	Moyenne	Variance des séries
	n°1	n°2			
Séries			r_i	\bar{z}_i	s_i^2
J1	12,5600	12,4972	2	12,53	0,0020
J2	12,4344	12,3716	2	12,40	0,0020
J3	12,3088	12,3402	2	12,32	0,0005
J4	12,4030	12,4344	2	12,42	0,0005
J5	12,4658	12,3402	2	12,40	0,0079

* **Etape II : Estimation des paramètres d'exactitude de la méthode pour trois niveaux**

	Niveau 1	Niveau 2	Niveau 3
Valeur de Réf	1,4	8,18	12,41
Uréf : incertitude	0.2	0.08	0.16
EMA en % de réf	60%	20%	20%
EMA	0,84	1,64	2,482
Nombres de séries : n	5	5	5
Moyenne : \bar{z}	1,49	8,12	12,42
Ecart- type de fidélité intermédiaire	0,19	0,07	0,08
CV de fidélité intermédiaire	13,00%	0,90%	0,70%

* **Etape III : Interprétation des paramètres d'exactitude de la méthode pour trois niveaux**

➤ **Interprétation de la justesse (biais) :**

Le calcul de la justesse fournit une indication sur le biais systématique, et pour juger ce biais il faut comparer l'écart normalisé EN à 2.

Avec :

$$EN = \frac{|\bar{z} - Réf|}{\sqrt{\frac{S^2_{FI}}{n} + u^2_{Réf}}}$$

Si $EN \leq 2$ le biais observé est jugé statistiquement négligeable.

➤ **Interprétation des paramètres d'exactitude pour un niveau**

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

$$(1) \bar{\bar{x}} - 2 * s_{FI} > Réf - EMA$$

$$(2) \bar{\bar{x}} + 2 * s_{FI} < Réf + EMA$$

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

Tableau 23: Interprétation des paramètres d'exactitude pour trois niveaux

	Niveau 1	Niveau 2	Niveau 3
EN	0,034	0,708	0,404
Biais	0,09	-0,06	0,01
Critère	2	2	2
La justesse de la méthode	Vérifiée	Vérifiée	Vérifiée
Réf +EMA	2,24	9,816	14,892
$\bar{\bar{x}} + 2 \times s_{FI}$	1,8735	8,2656	12,5784
$\bar{\bar{x}} - 2 \times s_{FI}$	1,1024	7,9719	12,2527
Réf-EMA	0,56	6,544	9,928
L'exactitude de la méthode	Vérifiée	Vérifiée	Vérifiée

Avec : Biais = $\bar{\bar{x}} - X_{réf}$

Interprétation :

D'après les résultats du tableau l' $EN < 2$ donc le biais est négligeable, et puisque les deux inégalités (1) et (2) sont vérifiées, donc sur les matériaux de référence l'exactitude de la méthode est vérifiée.

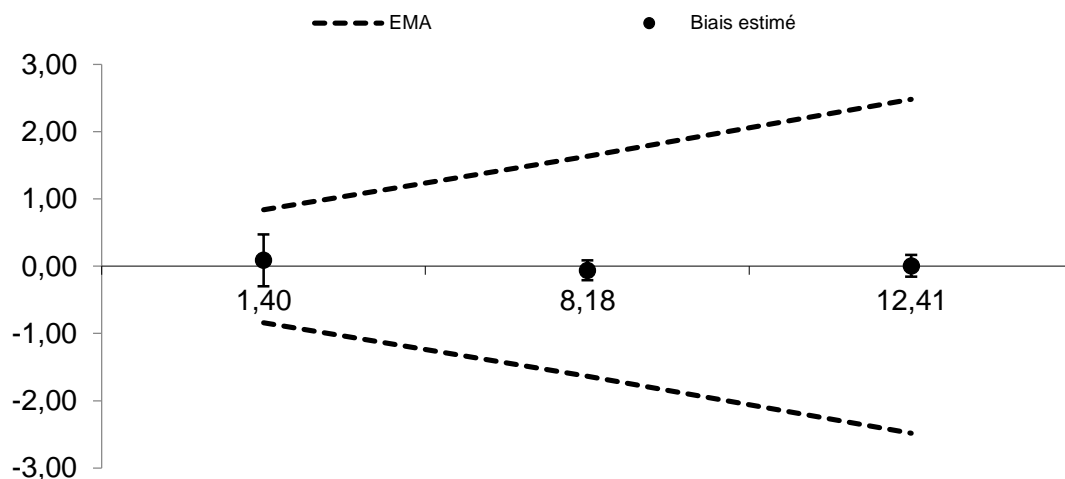


Figure 8: Représentation de l'intervalle de tolérance (NF T90-210) et des EMA

V. Étude comparative

a) Le temps

Pour déterminer la teneur du K_2O par la méthode d'analyse volumétrique pour un seul échantillon il faut suivre certaines étapes comme il le montre le tableau 24.

Tableau 24: Le temps nécessaire pour la méthode volumétrique

	Tache	durée 1 (s)	durée 2 (s)	durée moyenne (s)
1	rinçage du matériel	150	130	140
2	Pesage	130	180	155
3	Agitation	1800	1800	1800
4	Filtration	900	960	930
5	pipetage	215	241	228
6	Ajout des réactifs	200	244	222
7	Titration	397	435	416
8	Calcul	130	120	125
	Moyenne			502
	Ecart type			588,2713
	somme en s			4016
	temps nécessaire			01h 06min 56s

Pour déterminer la teneur du K_2O par la méthode d'analyse gravimétrique pour un seul échantillon il faut suivre certaine étape comme il le montre le tableau 25.

Tableau 25:le temps nécessaire pour la méthode gravimétrique

	Tache	durée 1	durée 2	durée moyenne
1	Préparation des creusets	5530	5550	5540
2	rinçage du matériel	150	130	140
3	pesage	90	100	95
4	Porter à ébullition	1800	1800	1800
5	Refroidissement	310	288	299
6	Transvasement	160	180	170
7	Agitation	180	120	150
8	Filtration	890	920	905
9	Pipetage	420	400	410
10	Ajouts des réactifs	588	580	584
11	Décantation	900	900	900
12	Filtration sous vide	900	900	900
13	Pesage des creusets vide	60	60	60
14	Etuvage	5400	5400	5400
15	Refroidissement	1800	1800	1800
16	Pesage des creusets plein	60	60	60
17	calcul	133	122	127.5
	Moyenne			1137,6765
	Ecart type			1722,4516
	somme en s			19340,5000
	temps nécessaire			05 h 22min 21s

Interprétation




Le temps nécessaire pour la détermination de la teneur de l'oxyde de potassium par volumétrie est 1h 06min 56s et pour la gravimétrie est 5h 22min 21s.

Par conséquence la méthode d'analyse du K_2O par volumétrie est réalisable dans une période très courte que la gravimétrie.

b) Risques chimiques






Pour déterminer la teneur du K_2O par volumétrie, on utilise le nitrate d'argent comme précipitant ainsi que des réactifs, les risques liés à la volumétrie sont présenté dans la table 26.

Tableau 26: les risques liés à la méthode volumétrique

Réactif	Pictogramme	Mention de danger
Nitrate d'argent		<p>H290 : peut-être corrosif pour les métaux.</p> <p>H314 : provoque brûlures de la peau et lésions oculaires.</p> <p>H410 : très toxique pour les organismes aquatiques, entraîne des effets néfastes à long terme.</p>
Thiocyanate d'ammonium		<p>H332 : nocif par inhalation</p> <p>H312 : nocif par contact cutané</p> <p>H302 : nocif en cas d'ingestion</p> <p>H412 : nocif pour l'organisme aquatique, entraîne des effets néfastes à long terme.</p>
Alun ferrique		<p>H319 : provoque une sévère irritation des yeux.</p> <p>H315 : provoque une irritation cutanée.</p> <p>H335 : peut irriter les voies respiratoires.</p>

Pour déterminer la teneur du K_2O par gravimétrie, on utilise le tétraphénylborate de sodium comme précipitant ainsi que des réactifs, les risques liés à la gravimétrie sont présentés dans la table 27.

Tableau 27: les risques liés à la méthode gravimétrique

Réactif	Pictogramme	Mention de danger
Formaldéhyde		<p>H301 : Toxique en cas d'ingestion.</p> <p>H311 : Toxique par contact cutané.</p> <p>H331 : Toxique par inhalation.</p> <p>H351 : Susceptible de provoquer le cancer.</p> <p>H335 : Peut irriter les voies respiratoires.</p>
EDTA		<p>H332 Nocif par inhalation.</p> <p>H373 Risque présumé d'effets graves pour les organes (système respiratoire) à la suite d'expositions répétées ou d'une exposition prolongée (en cas d'inhalation).</p>
NaOH		<p>H290 :Peut-être corrosif pour les métaux.</p> <p>H314 : Provoque des brûlures de la peau et des lésions oculaires graves.</p> <p>H318 : Provoque des lésions oculaires graves.</p>
TPBS		<p>H319 : Provoque une sévère irritation des yeux</p> <p>H315 : Provoque une irritation cutanée</p> <p>H301 : Toxique en cas d'ingestion</p>
Bleu de thymol		<p>H226 : Liquide et vapeurs inflammables.</p> <p>H331 : Toxique par inhalation.</p> <p>H302 : Nocif en cas d'ingestion.</p> <p>H312 : Nocif par contact cutané.</p> <p>H370 : Risque avéré d'effets graves pour les organes.</p>

Interprétation :

D'après les résultats des tables 26 et 27 on remarque que la différence entre les deux méthodes : l'existence du symbole dangereux pour l'environnement pour la volumétrie et que la plupart des réactifs dans la gravimétrie sont toxique et provoquent des dangers pour la santé.

c) Le coût

Pour obtenir une information sur le coût, on a cherché le prix pour 1 litre de chaque réactif utilisés dans les deux méthodes d'analyses.

Tableau 28: prix des réactifs

	Réactifs	coût (DH)	somme
Volumétrie	AgNO ₃	2800	3105,796
	NH ₄ SCN	2,106	
	Alun de fer	303,69	
Gravimétrie	NaOH	20,4	776,9858
	EDTA	14,8	
	Formaldéhyde	129,6	
	TPBS	612,1858	

D'après le tableau 28, on peut constater que les réactifs qui peuvent augmenter le budget de l'analyse sont : AgNO₃ et l'alun ferrique pour la volumétrie, TPBS et le formaldéhyde pour la gravimétrie

Partie V: Evaluation de l'incertitude de la méthode volumétrique et gravimétrique

1) Concept d'incertitude :

Le but d'une mesure analytique est d'attribuer une valeur au mesurande, le mesurande dans le vocabulaire de métrologie étant la grandeur que l'on cherche à mesurer.

Les aléas de tout processus de mesure nous conduisent à « estimer » les mesurandes et à leur attribuer la valeur en laquelle nous avons le plus de confiance.

Si l'on admet cela, alors la définition du terme incertitude sera « *un Paramètre associé au résultat d'une mesure, qui caractérise la dispersion des valeurs et pourrait être raisonnablement attribué au mesurande* ».

2) Les différentes approches de mesure de l'incertitude :

Le laboratoire d'analyse face à la question de la validation des méthodes et à l'estimation de l'incertitude des résultats se trouve face à deux situations possibles : soit l'approche intralaboratoire avec une démarche analytique qui lui permet d'évaluer l'incertitude du résultat de mesure en combinant toutes les sources d'incertitude, soit une approche collective inter-laboratoire, si la méthode de mesure est aussi pratiquée par d'autres collègues.

2.1. Approche de GUM

L'approche de GUM consiste à l'identification et la quantification des sources importantes d'incertitude. On rappelle que la procédure décrite dans la norme ISO dénommée « Guide pour l'expression de l'incertitude dans les mesures ».

Le GUM définit deux méthodes d'évaluation de l'incertitude :

- Type A : Pour les composantes évalués à l'aide de méthodes statistiques.
- Type B : Elles sont utilisées pour quantifier les incertitudes des différentes composantes intervenant dans le modèle du processus de mesurage : incertitude sur les corrections d'étalonnage, incertitude sur les corrections d'environnement, etc.

2.2. Approche Inter-laboratoires

Un travail collaboratif entre plusieurs laboratoires, en mettant en commun leurs données afin d'évaluer l'incertitude. En fait il existe plusieurs types d'essais inter-laboratoires : les essais qui contribuent à l'évaluation d'un laboratoire (essais d'aptitude) selon la norme NF ISO 11352, et les essais qui servent à déterminer les performances d'une méthode.

I. Estimation de l'incertitude de mesure basée sur les données des essais d'aptitude pour la méthode gravimétrique:

L'approche « essais d'aptitude » consiste à utiliser les résultats d'inter-comparaisons pour déterminer la performance d'un laboratoire. Ce dernier doit réaliser une mesure avec un échantillon de référence. Un organisme se charge de toute la logistique pour que la

comparaison inter-laboratoire se déroule dans les mêmes conditions pour les différents laboratoires.

⇒ L'objectif est de calculer l'incertitude élargie relative c'est pour cela il faut suivre les étapes suivantes :

* **Etape I : Organisation des essais**

La teneur en oxyde de potassium d'échantillons d'engrais est déterminée en routine. Pour le contrôle qualité inter laboratoire, l'étude a été réalisée sur des échantillons qui ont été reçus du Bureau Interprofessionnel d'Etudes Analytiques BIPEA.

Les résultats présentés dans le tableau 29 ont été obtenus sur une période s'étendant de décembre 2015 à mars 2017.

Tableau 29: Résultats des essais d'aptitude

N°ESSAI BIPEA	X(%)	\bar{x} (%)	D _i (%)	D _{i,rel}	S _{R,i,rel} (%)	P _{x,i}	U _{créf,i,rel} (%)
Décembre 2015-sample [05-3124]	12,57	12,84	0,27	0,0215	0,58	36	0,121
Janvier 2016-sample [07-3024]	20,6	20,74	0,14	0,0068	0,61	38	0,124
Mars 2016-sample [02-3624]	12,41	11,51	-0,9	- 0,0725	0,85	43	0,162
Avril-2016-sample [07-0524]	15,85	14,97	-0,88	- 0,0555	0,67	45	0,125
octobre-2016-sample [12-0124]	4,27	3,89	-0,38	- 0,0890	0,16	42	0,031
Janvier 2017-sample [01-1924]	8,18	7,39	-0,79	- 0,0966	0,38	37	0,078
Mars 2017-sample [08-3024]	16,97	16,87	-0,1	- 0,0059	0,75	42	0,145
Février 2016-sample [03-3224]	2,01	2,22	0,21	0,1045	0,51	35	0,108

Avec :

- X : valeur assignée par le laboratoire central à l'échantillon lors de la comparaison inter-laboratoire.

- \bar{X} : valeur moyenne des résultats d'essai inter-laboratoire donnée par BIPEA.
- D_i : différence entre la moyenne \bar{X} et la valeur assignée X .
- $D_{i,rel}$: différence relative en pourcentage $D_{i,rel} = \frac{\bar{X}-X}{X} * 100$
- $S_{R,i,rel}$: écart type de la reproductibilité obtenu lors de la comparaison inter-laboratoire pour l'échantillon i .
- $P_{x,i}$: nombre de laboratoires participants.
- $UC_{réf,i,rel}$: incertitude relative de la valeur assignée à l'échantillon lors de la comparaison inter-laboratoires $UC_{réf,i,rel} = 1.25 * \frac{S_{R,i,rel}}{\sqrt{P_{x,i}}}$

* **Etape II : Calcul de la composante d'incertitude de la reproductibilité intra-laboratoire ($U_{\text{échantillon}}$):**

La composante d'incertitude relative de la reproductibilité intra-laboratoire est calculée sous forme de coefficient de variation des analyses d'un échantillon de contrôle stable.

Echantillon	Répétitions		Mesure	
	ESSAI	ESSAI	$S_{\text{fidélité}, i}$	$VAR_{\text{fidélité}, i}$
	1	2		
1	16,51	16,60	0,064	0,0040
2	16,41	16,50	0,064	0,0040
3	16,15	16,23	0,057	0,0032
4	16,44	16,50	0,040	0,0016
5	16,23	16,25	0,012	0,0001
6	16,07	15,99	0,057	0,0032
7	16,01	15,92	0,064	0,0041
8	16,19	16,14	0,038	0,0015
9	15,89	15,90	0,007	0,0000
10	16,13	16,10	0,018	0,0003

Valeur moyenne de 20 séries : $\bar{X} = 16.208\%$

Ecart-type = 0.220

Coefficient de variation : $CV = U_{Rw,rel} = \sqrt{\frac{\sum VAR_{\text{fidélité},i}}{10}} = U_{\text{échantillon}} = 0.047\%$

* **Etape III : Calcul de la composante d'incertitude associée au biais de la méthode et du laboratoire ($U_{b,rel}$)**

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

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

$$D_{rms,rel} = \sqrt{\frac{\sum D_{i,rel}^2}{N_{ilc}}} = 0.068\%$$

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

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

Pour le calcul de l'incertitude moyenne relative des valeurs assignées, les valeurs de $U_{Créf,i,rel}$ fournies dans le tableau 29 sont divisées par un facteur de 100 (étant donné que les valeurs sont exprimées en pourcentage) :

$$\bar{U}_{Créf,rel} = 0.00112 = 0.112\%$$

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

$$\begin{aligned} u_{b,rel} &= \sqrt{D_{rms,rel}^2 + u_{Créf,rel}^2} \\ &= \sqrt{0.0068^2 + 0.00112^2} \\ &= 0.00689 = 0.689\% \end{aligned}$$

* **Etape IV: Calcul de l'incertitude composée relative $u_{C,rel}$**

L'incertitude composée relative est calculée comme suit :

$$u_{C,rel}^2 = \sqrt{u_{Rw,rel}^2 + u_{b,rel}^2} = 0.007 = 0.7\%$$

* **Etape IV: Calcul de l'incertitude élargie relative u_{rel}**

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

$$u_{rel} = k * u_{C,rel}$$

$$u_{rel} = 2 * 0.007 = 0.014 = 1.4\%$$

II. Estimation de l'incertitude de mesure basée sur l'évaluation de type A pour la méthode volumétrique :

L'évaluation de type A de l'incertitude-type peut se fonder sur toute méthode de traitement des données suite à la répétition d'observations :

Les différents traitements des données sont :

- ✓ Le calcul de l'écart-type expérimental sur la moyenne et la moyenne d'une série de mesures indépendantes.
- ✓ L'organisation d'une analyse de variance.
- ✓ Evaluation de type A d'incertitude-type peut être estimée par la somme quadratique de l'écart type de répétabilité et de reproductibilité.

1. Vérification de la normalité de la distribution (Shapiro-Wilk)

Ce test permet de vérifier la normalité et la distribution des résultats, indispensable pour pouvoir effectuer la plupart des tests statistiques.

On formule les deux hypothèses suivantes :

H_0 : les données x_i forment une distribution qui n'est pas significativement différente d'une loi normale.

H_1 : la distribution est significativement différente d'une loi normale.

Démarche de la réalisation du test

- Il faut classer les n mesures x_i par ordre croissant.
- On calcule toutes les différences suivantes

$$d_1 = x_n - x_1 \quad d_2 = x_{n-1} - x_2 \quad d_3 = x_{n-2} - x_3 \quad d_i = x_{n-i+1} - x_i$$

On calcule $w_{obs} = \frac{(\sum_{j=1}^{j=p} a_j d_j)}{\sum_{i=1}^{i=n} (x_i - \bar{x})^2}$ Avec, a_j : les coefficients de Shapiro donnés par la table

- On choisit un risque α (5% ou 1%) et on lit dans la table de Shapiro et Wilk (Annexe3) la valeur de $W(\alpha, n)$.

Tableau 30: Les résultats du test de Normalité

Essai	X_i	d_i	a_i	$a_i * d_i$	$(X_i - \bar{X})^2$
1	13,62	2,54	0,5739	1,4577	1,9460
2	13,96	2,08	0,3291	0,6845	1,1130
3	14,14	1,68	0,2141	0,3597	0,7656
4	14,92	0,56	0,1224	0,0685	0,0090
5	14,93	0,15	0,0399	0,0060	0,0072
6	15,08				0,0042
7	15,48				0,2162
8	15,82				0,6480
9	16,04				1,0506
10	16,16				1,3110
moyenne	15,015	somme		6,6381	7,07105
écart-type	0,88638153				

$$W_{\text{obs}} = \frac{\left(\sum_{j=1}^p a_j d_j\right)}{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2} = \frac{6,6381}{7,07105} \cong 0,94$$

Pour = 1% , $W_{\text{crit}} = 0,7810$

Règle de décision:

$\Rightarrow W_{\text{obs}} > W_{\text{crit}}$: on accepte l'hypothèse H_0 de normalité.

2. Recherche des valeurs aberrantes

Il peut arriver au cours d'une expérimentation qu'un des résultats semble s'écarter notablement des autres .il est dangereux d'éliminer cette valeur en la considérant comme aberrante. Le Test de DIXON permet la recherche et l'élimination de ces valeurs.

Les valeurs obtenues sont classées par ordre croissant.

Le test permet alors de tester si la première valeur x_1 ou la dernière valeur x_n est aberrante.

Sur la valeur inférieure, on calcule : $Q_1 = \frac{x_2 - x_1}{x_{n-1} - x_1}$; $n=10$

Sur la valeur supérieure, on calcule : $Q_2 = \frac{x_n - x_{n-1}}{x_n - x_2}$; $n=10$

Dans la table de DIXON (Annexe3), on relève les valeurs critiques de ces rapports au niveau de risque $\alpha = 1\%$ et 5%

Tableau 31: Les résultats du Test de DIXON

série	X_i
1	13,62
2	13,96
3	14,14
4	14,92
5	14,93
6	15,08
7	15,48
8	15,82
9	16,04
10	16,16
Q1	0,14049587
Q2	0,05454545
Qcriti (1%)	0,597
Qcriti (5%)	0,477

Règle de décision:

D'après la table des valeurs critiques, Pour $\alpha = 0.01$ et $\alpha = 0.05$ Q1 et Q2 sont $< \alpha$ Q_{crit}

⇒ La série de mesures ne contient pas des valeurs aberrantes.

3. Incertitude de répétabilité

L'incertitude de répétabilité est estimée à partir de la somme des variances de fidélité d'une série de mesures (généralement 10 mesures) effectuées dans des conditions de répétabilité.

$$U_{\text{échant}} = \sqrt{\frac{\sum VAR_{\text{fidélité}}}{n}}$$

Tableau 32: Les résultats des essais de répétabilité

Échantillon	Répétitions		Mesure		moy
	A	B	$S_{\text{fidélité},i}$	$VAR_{\text{fidélité},i}$	
n°1	15,82	15,92	0,071	0,005	15,87
n°2	14,92	15,03	0,078	0,006	14,98
n°3	13,96	14,34	0,269	0,072	14,15
n°4	15,08	14,81	0,191	0,036	14,95
n°5	13,62	13,81	0,134	0,018	13,72
n°6	15,48	15,24	0,170	0,029	15,36
n°7	14,93	15,66	0,516	0,266	15,30
n°8	16,16	15,64	0,368	0,135	15,90
n°9	16,04	15,99	0,035	0,001	16,02
n°10	14,14	14,05	0,064	0,004	14,10

Tout d'abord il faut s'assurer de l'homogénéité des variances par le test de Cochran :

Le principe de ce test consiste à calculer la fonction discriminante et la comparer avec la valeur critique.

<u>Fonction discriminante</u>	<u>Valeur critique</u>
$C_{obs} = \frac{S^2_{max}}{\sum_{j=1}^k S^2_j}$ <p>Avec :</p> $S^2_j = \frac{\sum_{i=1}^n (X_{ij} - \bar{X}_j)^2}{n - 1}$	$C_{crit}(\alpha, k, n)$ <p>lue dans la table de Cochran</p> <p>α : le risque</p> <p>k : nombre de série</p> <p>n : nombre de répétition</p>

Règle de décision:

<i>si $C_{obs} < C_{crit}$ on déclarera les variances homogènes</i>	<i>si $C_{obs} > C_{crit}$ on déclarera les variances non homogènes</i>
---	---

Tableau 33: Les résultats du Test de Cochran

Test de Cochran	
Somme des variances	0,574
Variance max	0,266
Coefficient de Cochran observé	0,465
Coefficient de Cochran tabulé	0,718

⇒ Puisque $C_{obs} < C_{crit}$: les variances sont du même ordre de grandeur.

En effet, on peut estimer l'incertitude de répétabilité :

$$U_{\text{échant}} = \sqrt{\frac{\sum VAR_{\text{fidélité}}}{n}} = 0.2395$$

4. Incertitude de reproductibilité

L'incertitude de reproductibilité est estimée à partir de la racine carrée de la somme de la variance inter échantillons et celle de l'intra échantillons en réalisant trois séries de mesures effectuées dans des conditions de reproductibilité (3 dates différentes).

$$S_R^2(x) = S_l^2(x) + S_r^2(x)$$

Dans ce cas, l'incertitude de reproductibilité sera : $U_{\text{reproductibilité}} = S_R$

jours	Effectifs n_i	n_i^2	Résultats	X_{moy}	$n_i(X_{moy,i} - X_{moyG})^2$	$(X_i - X_{moy})^2$
1	5	25	14,575	14,9096	0,3083	0,1120
			14,908			0,0000
			15,022			0,0126
			14,873			0,0013
			15,170			0,0678
1	5	25	15,570	15,261	0,0531	0,0955
			15,128			0,0177
			15,425			0,0269
			15,202			0,0035
			14,980			0,0790
1	5	25	15,244	15,3032	0,1055	0,0035
			15,688			0,1481
			15,540			0,0561
			15,096			0,0429
			14,948			0,1262
10	15	75	15,1579		0,4670	0,7930
N'	N	Σn_i^2	XmoyG		SCEI	SCE _r

Avec :

Sr^2	Sl^2	SR^2	$U_{\text{reproductibilité}}$
0.0661	0.0335	0.0996	0.3155

Pour conclure l'incertitude type A est calculée comme suit :

$$U_A = \sqrt{S_R^2 + S_r^2}$$

	U_A	Incertitude élargie	Incertitude relative
Dosage volumétrique	0.3961	0.7922	5.23%

Conclusion

L'objectif de cette étude est de valider la méthode volumétrique par rapport à une méthode de référence (gravimétrie), pour cela nous avons appliqué les exigences de la norme NF T90-210, basés sur l'étude de LQ et Rendement pour les deux méthodes, la spécificité et l'exactitude seulement pour la méthode qu'en veut l'utiliser en routine.

Bref , la validation de notre méthode de mesure s'appuie sur une étude intra-laboratoire au travers des caractéristiques quantifiées et vérifiées (limite de quantification, spécificité, exactitude, incertitude).

Ces caractéristiques ont démontré la performance de la méthode et ainsi constituent la structure d'un dossier de validation de la méthode dans le cadre d'une démarche qualité.

L'acceptation de cette validation est vérifiée sur la base des évaluations faites :

- L'exactitude de la limite de quantification présumée a été vérifiée à 1.4%
- Le rendement de la méthode volumétrique est correct puisqu'il est compris entre 95% et 105%.
- La spécificité de la méthode volumétrique est vérifiée puisque la pente de la droite de régression est équivalente à 1, ainsi que l'ordonnée à l'origine est équivalente à 0.
- L'exactitude et la justesse ont été vérifiées avec EMA de 60% pour le 1^{er} niveau de concentration et 20% pour les deux autres.

L'évaluation sera complète avec l'estimation des incertitudes de la méthode, la valeur de l'incertitude calculée se trouve incluse dans la limite d'acceptation $\pm 10\%$. Ce qui permet de déclarer que la méthode alternative utilisé est apte à l'emploi pour déterminer la teneur de k_2O dans les engrais potassique dans le laboratoire central au sein du Maroc Phosphore.

Références Bibliographiques

- NF T90-210 Qualité de l'eau Protocole d'évaluation initiale des performances d'une méthode dans un laboratoire (ICS : 03.120.30 ; 13.060.50 ; 13.060.60/ ISSN 0335-3931/ Mai 2009).
- Méthode interne d'analyse du potassium par titrimétrie en retour dans les engrais (NPK).
- NF U 42-342 :(Engrais-Extraction du potassium soluble dans l'eau)
- NF U 42-345 :(Engrais-dosage gravimétrique du potassium)
- NF ISO 11352 Qualité de l'eau-Estimation de l'incertitude de mesure basée sur des données de validation et de contrôle qualité (ICS : 03.060.50 ; 13.060.60 ; 17020/ ISSN 0335-3931/ Février 2013).
- Procédure : validation des méthodes d'analyses au laboratoire central Jorf Lasfar.
- Validation des méthodes d'analyse quantitative par le profil d'exactitude
[4] Thèse SIAVELIS Armand « Analyse des différentes approches de validation de méthodes de dosage et proposition d'un guide de validation de méthode de dosage en pharmacie hospitalière » Année académique : 2014-2015, université Angers.
- RÈGLEMENT (CE) No 2003/2003 DU PARLEMENT EUROPÉEN ET DU CONSEIL du 13 octobre 2003 relatif aux engrais.
- RECUEIL DES METHODES INTERNATIONALES D'ANALYSES – OIV Guide de validation – Contrôle qualité