



## (12) FASCICULE DE BREVET

(11) N° de publication : **MA 34775 B1** (51) Cl. internationale : **G01J 3/00**

(43) Date de publication :  
**02.01.2014**

---

(21) N° Dépôt :  
**34499**

(22) Date de Dépôt :  
**30.12.2011**

(71) Demandeur(s) :  
**UNIVERSITE CHOUAIB DOUKKALI, AVENUE JABRANE KHALIL JABRANE BP 299  
24000 ELJADIDA (MA)**

(72) Inventeur(s) :  
**ZAKARIA DRISS ; IBNO NAMR KHALID ; BOUNOU YASSINE**

(74) Mandataire :  
**Zakaria Driss**

---

(54) Titre : **Dosage du chrome dans l'acide phosphorique par la technique spectrophotométrie**

(57) Abrégé : LA PRÉSENTE INVENTION CONCERNE UN MODE OPÉRATOIRE SPÉCIFIQUE ET OPTIMAL POUR LE DOSAGE DU CHROME TOTAL DANS L'ACIDE PHOSPHORIQUE OBTENU INDUSTRIELLEMENT PAR ATTAQUE ACIDE SULFURIQUE DU PHOSPHATE NATUREL EN UTILISANT LA SPECTROPHOTOMÉTRIE. CE MODE OPÉRATOIRE EST MIS AU POINT SUITE À L'OPTIMISATION ET À LA VALIDATION DES TROIS ÉTAPES DU DOSAGE À SAVOIR : ÉTAPE 1 : OXYDATION TOTALE DU CHROME CONTENU DANS L'ACIDE PHOSPHORIQUE INDUSTRIEL : OPTIMISATION DE LA QUANTITÉ DE L'OXYDANT PAR RAPPORT À L'ACIDE PHOSPHORIQUE À ANALYSER. FIXATION DE LA TEMPÉRATURE ET DU TEMPS D'ATTAQUE. ÉTAPE 2 : COMPLEXATION EFFICACE DU CHROME PAR LA DIPHENYLCARBAZIDE: OPTIMISATION DU RAPPORT MOLAIRES (DIPHENYLCARBAZIDE / CHROME) POUR LA COMPLEXATION TOTALE DU CHROME PRÉSENT DANS L'ACIDE PHOSPHORIQUE INDUSTRIEL ET L'ATTÉNUATION DE L'EFFET DES ÉLÉMENTS INTERFÉRENTS. FIXATION DES LIMITES DE L'INTERVALLE DU TEMPS NÉCESSAIRE POUR LA STABILISATION DU COMPLEXE ÉTAPE 3 : MESURE EXACTE DE L'ABSORBANCE PAR SPECTROMÉTRIE À 542 NM GAMME D'ÉTALONNAGE APPROPRIÉE

34775  
02 JAN 2014

**Titre :**

Dosage du chrome dans l'acide phosphorique par la technique spectrophotométrie

**Abrégé :**

La présente invention concerne un mode opératoire spécifique et optimal pour le dosage du chrome total dans l'acide phosphorique obtenu industriellement par attaque acide sulfurique du phosphate naturel en utilisant la spectrophotométrie. Ce mode opératoire est mis au point suite à l'optimisation et à la validation des trois étapes du dosage à savoir :

Etape 1 : Oxydation totale du chrome contenu dans l'acide phosphorique industriel:

Optimisation de la quantité de l'oxydant par rapport à l'acide phosphorique à analyser.

Fixation de la température et du temps d'attaque.

Etape 2 : Complexation efficace du chrome par la diphenylcarbazine:

Optimisation du rapport molaire (diphenylcarbazine / chrome) pour la complexation total du chrome présent dans l'acide phosphorique industriel et l'atténuation de l'effet des éléments interférents.

Fixation des limites de l'intervalle du temps nécessaire pour la stabilisation du complexe

Etape 3 : Mesure exacte de l'absorbance par spectrométrie à 542 nm

Gamme d'étalonnage appropriée

**Description de l'invention:**

La présence des métaux lourds dans l'acide phosphorique industriel obtenu par voie humide, voire même dans les engrais et le minerai phosphatés, exige un control rigoureux de la teneur de ces impuretés pour répondre aux normes de commercialisation et aux exigences des clients.

La méthode spectroscopique par plasma à couplage inductif (ICP) est largement sollicitée pour le dosage des métaux comparativement à la méthode spectrophotométrie (colorimétrie) qui semblait être moins efficace malgré les progrès technologiques qu'ont connu les instruments de mesures pour cette technique. En ce qui concerne le dosage du chrome, bien que les modes opératoires standards américain EPA 7196a<sup>1</sup> et japonais JIS K0102-1993<sup>2</sup> sont les plus pertinents pour la détermination du chrome hexavalent à l'aide du spectrophotomètre UV, ils sont moins sensibles pour doser efficacement le chrome qui se trouve à l'état de traces dans des matrices phosphatées très complexes, sans oublier la présence des interférents dans le milieu.

Le présent mode opératoire est développé, par le choix judicieux des réactifs et par la fixation des conditions opératoires optimales, dans l'objectif de doser efficacement le chrome dans l'acide phosphorique par la méthode spectrophotométrique et surmonter les difficultés imposées par la nature du milieu.

Dans ce qui suit, les étapes qui misent en exergue notre invention sont exposées :

**Etape 1 : Oxydation totale du chrome contenu dans l'acide phosphorique industriel:**

Afin d'avoir une oxydation totale du chrome contenu dans l'acide phosphorique industriel, il est nécessaire d'utiliser un oxydant qui permet d'avoir une libération totale du chrome des matrices phosphatées et une oxydation efficace du chrome en Cr(VI). L'acide perchlorique est le plus qualifié à condition de l'utiliser dans des conditions optimales.

L'application de la méthodologie de plans d'expériences de type plan composite centré (voir tableau I) a permis de modéliser le processus et de quantifier les effets des deux facteurs quantité d'acide perchlorique (V) et le temps de chauffage (t) à une température fixée à 350°C sur l'oxydation du chrome (équation 1) avec un facteur d'ajustement R<sup>2</sup> de 0,98. L'oxydation du chrome (réponse à optimiser) est suivie par la mesure de l'absorbance du complexe diphenylcarbazide-chrome. La surface de réponse (figure 1) montre que le maximum d'absorbance est obtenu avec un minimum d'acide perchlorique et un minimum de temps de chauffage. Donc, l'oxydation totale du chrome est obtenue dans les conditions suivantes :

**Pour 1 g d'acide phosphorique (54% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)**

- **Volume de HClO<sub>4</sub> (70%) de 4 ml**
- **Température de chauffage à reflux de 350°C**
- **Temps de chauffage à reflux de 4 mn**

<sup>1</sup> US EPA Method 7196A: Chromium, Hexavalent (Colorimetric) in Groundwaters

<sup>2</sup> JIS K0102, 1993. Japanese Industrial Standard Committee Testing Methods for Industrial Wastewater. JIS, Tokyo, Japan. pp. 48-53.

Il faut noter qu'un excès de HClO<sub>4</sub> pourrait influencer sur la stabilité du complexe et un temps de chauffage prolongé pourrait entraîner des pertes du chrome par évaporation.

**Tableau I :** Matrice d'expérience du plan composite centré à deux facteurs et réponse mesurée pour l'oxydation du chrome dans l'acide phosphorique industriel

	Facteurs		Réponse
	Volume HClO <sub>4</sub>	Temps chauffage	Absorbance
Points Factoriels	5	5	0,348
	10	5	0,340
	5	10	0,225
	10	10	0,301
Points étoiles	4	7,5	0,321
	11	7,5	0,325
	7,5	4	0,336
	7,5	11	0,221
Points Centraux	7,5	7,5	0,333
	7,5	7,5	0,328
	7,5	7,5	0,334
	7,5	7,5	0,318
	7,5	7,5	0,339

$$\text{Absorbance} = 0,3304 - 0,0406 t + 0,0092 V + 0,0210 t \cdot V - 0,0253 t^2 \quad (\text{Equation 1})$$

Etape 2 : Complexation efficace du chrome par le diphénylcarbazine:

Le diphénylcarbazine (DiPCI) est utilisé pour la complexation du chrome en milieu acide. La mise en solution de ce complexant est effectuée par l'acétone comme s'est décrit dans la méthode américaine (7196a), le milieu acide est assuré par l'ajout d'acide sulfurique.

La complexation d'un chrome nécessite normalement trois molécules complexantes<sup>3</sup> (1:3) selon la réaction ci-dessous :



L'évolution de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde d'excitation. Montre que le complexe DiPCI-Cr présente un maximum d'absorbance pour une longueur d'onde exacte de 542 nm pour l'acide phosphorique (figure 2a). A cette longueur d'onde le complexant seul en solution ne présente aucune absorbance (figure 2b). De même, on constate une augmentation de l'absorbance en fonction du nombre de molécules complexantes DiPCI pour un chrome (figure 2a). Cette observation est déjà soulevée par B.D. Real et al (2007)<sup>4</sup> qui ont essayé d'optimiser l'absorption du complexe DiPCI-Cr en milieu aqueux en modifiant les quantités de l'acide sulfurique et du complexant DiPCI.

<sup>3</sup> Journal of Chemical Education Vol. 71 pg 323-324, 1994

<sup>4</sup> B.D. Real, M.C. Ortiz, L.A. Sarabia, Talanta 71 (2007) 1599-1609

La figure 3a, qui présente l'évolution de l'absorbance et la déviation de l'absorbance dans un intervalle de 10 minutes en fonction du rapport molaire DiPCI/Cr pour une solution de bichromate pure, elle montre bien que le maximum de l'absorbance ainsi que la stabilité des mesures ne peuvent être atteints qu'à partir d'un rapport DiPCI/Cr de 20. La complexation totale du chrome ne peut être atteinte donc qu'à partir de ce rapport. Pour l'acide phosphorique, figure 3b, ce rapport est de 30, ce qui montre là aussi l'effet des interférents présents dans le milieu. A partir de ce rapport, la déviation de l'absorbance est pratiquement négligeable.

**Les conditions optimales pour l'étape de complexation sont donc comme suit :**

- **Volume d'acide H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (dilué à 10%) de 1 ml pour 0,1 g d'échantillon oxydé dans l'étape 1.**
- **Rapport molaire DiPCI/Cr supérieur ou égal à 30**
- **Temps de développement de la couleur entre 2 à 10 minutes.**

#### Etape 3 : Mesure exacte de l'absorbance par spectrométrie à 542 nm

Pour couvrir le domaine de concentration du chrome dans l'acide phosphorique, la courbe d'étalonnage doit être effectuée entre 0 et 1 mg de Cr/litre. Les mesures de l'absorbance doivent être effectuées à 542 nm.

Après optimisation de ces différentes étapes le mode opératoire devient ainsi :

#### **Mode opératoire :**

##### Réactifs :

- Acide perchlorique concentré (70%, d=1.67)
- Dichromate de potassium K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (pureté > 99%)
- 1,5-Diphenylcarbazine (pureté > 97%)
- Acétone (pureté > 99,5%)
- Acide sulfurique concentré (97%, d = 1,82)

##### Réactifs à préparer :

- Solution de diphenylcarbazine par la dissolution de 0,109 g de diphenylcarbazine dans 100 ml d'acétone.
- Acide sulfurique à 10% (dilution à 10% de l'acide concentré)
- Solution mère de dichromate de potassium de 20 mg/l

#### Etape 1 : Oxydation du chrome contenu dans l'acide phosphorique industriel:

- Introduire dans un erlenmeyer rodé :
  - 1 g d'acide phosphorique industriel après concentration (~54% en P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) ou 2 g d'acide phosphorique avant concentration (~29% en P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)
  - 4 ml d'acide perchlorique concentré
- Après homogénéisation, porter à reflux à 350°C pendant 4mn
- Refroidir à température ambiante
- Transvaser quantitativement le contenu de l'erlenmeyer dans une fiole de 100 ml puis jauger par l'eau distillée (solution mère).

Etape 2 : Complexation du chrome par le diphenylcarbazide :

Pour la solution d'acide phosphorique à doser à partir de la solution mère (oxydée dans l'étape 1) :

- Introduire dans l'ordre,
  - 10 ml de la solution mère oxydée dans l'étape 1,
  - 10 ml de la solution de diphenylcarbazide
  - 1 ml d'acide sulfurique (10%)
- Jauger à 100 ml par l'eau distillée

Pour les étalons :

- Introduire successivement dans une série de fioles de 100 ml:
  - 0, 1, 2, 5, 7, ou 10 ml de la solution de dichromate (20 mg/l)
  - 10 ml de la solution de diphenylcarbazide
  - 1 ml de la solution d'acide sulfurique (10%)
- Jauger à 100 ml par l'eau distillée

Laisser les solutions pendant 2 à 10 minutes pour le développement de la coloration et la stabilisation du complexe avant de mesurer l'absorbance.

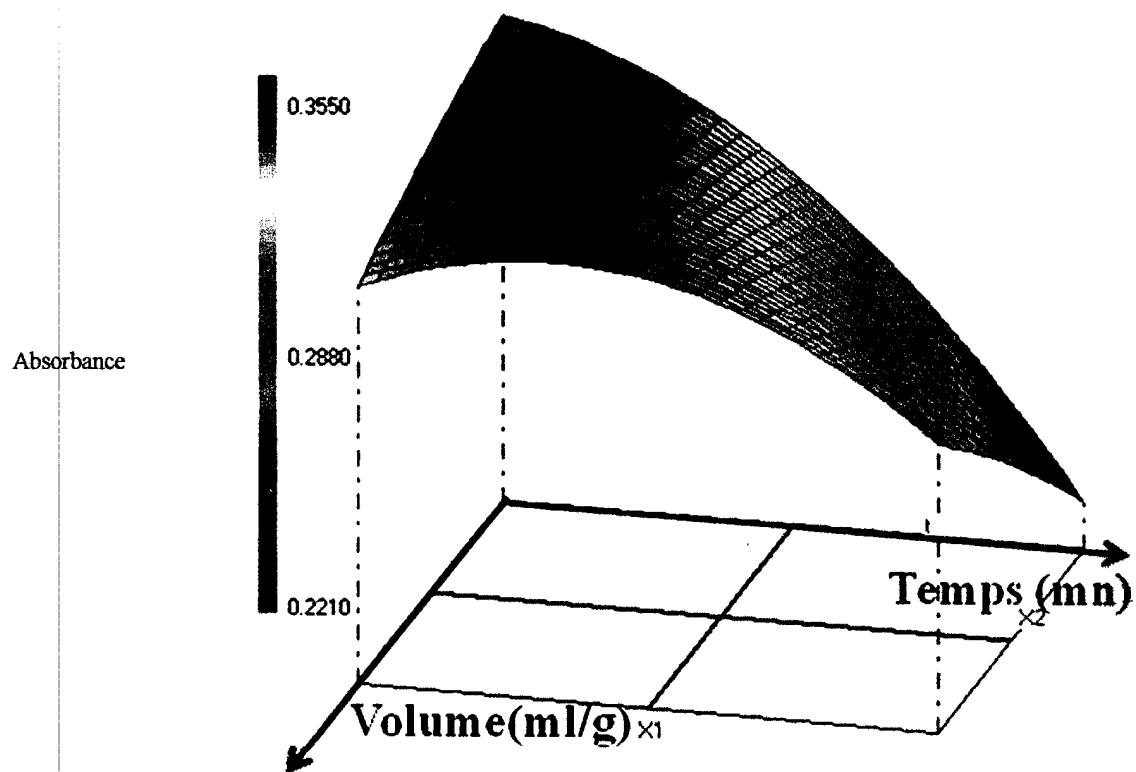
Etape 3 : Mesure de l'absorbance par spectrométrie

- Fixer la longueur d'onde à 542 nm et calibrer le spectrophotomètre (selon le type d'appareil).
- Mesurer l'absorbance des étalons puis celle de la solution d'acide phosphorique industriel (concentration inconnue)

Les taux de chrome mesurés pour des échantillons d'acide phosphorique brut (~54% de  $P_2O_5$ ) par ce mode opératoire et à l'aide d'un spectrophotomètre avec une précision de  $\pm 2$  nm et une reproductibilité  $\leq 1$  nm, sont reproductibles à  $\pm 5$  ppm et comparables à ceux obtenus par l'ICP. A titre indicatif, 360 ppm par ce mode opératoire et 380 ppm par ICP.

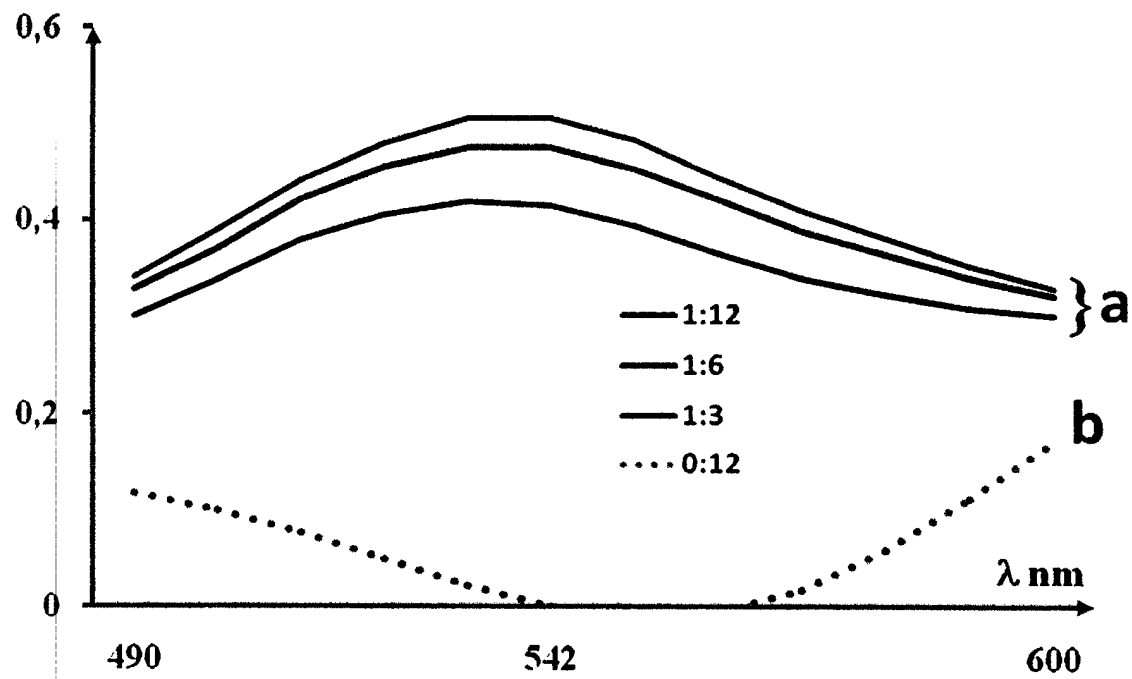
**Revendications :**

1. Amélioration et adaptation du mode opératoire, pour le dosage efficace du chrome dans l'acide phosphorique industriel par spectrophotométrie, composé de trois étapes :
  - Oxydation total du chrome par l'acide perchlorique.
  - Complexation efficace du chrome par le diphenylcarbazide.
  - Mesure exacte de l'absorbance par spectrométrie.
2. Le mode opératoire selon la revendication 1, caractérisé en ce que le volume de l'oxydant acide perchlorique est de l'ordre de 4 ml.
3. Le mode opératoire selon la revendication 1, caractérisé en ce que le temps de chauffage pour l'oxydation du chrome contenu dans l'acide phosphorique industriel est de l'ordre de 4 minutes.
4. Le mode opératoire selon la revendication 1, caractérisé en ce que la température de chauffage pour l'oxydation du chrome contenu dans l'acide phosphorique industriel est de l'ordre de 350°C.
5. Le mode opératoire selon la revendication 1, caractérisé en ce que le rapport molaire DiPCI/ Cr doit être supérieur à 20 pour une solution habituelle (sans interférents) et supérieur à 30 pour une solution d'acide phosphorique industriel.
6. Le mode opératoire selon les revendications 1 et 5, caractérisé en ce que le temps de stabilisation et de développement de la coloration du complexe DiPCI/Cr est compris entre 2 et 10 minutes.
7. Le mode opératoire selon la revendication 1, caractérisé en ce que la longueur d'onde pour le dosage du chrome est de 542 nm



**Figure 1 :** Surface de réponse du plan composite centré à deux facteurs pour l'oxydation du chrome dans l'acide phosphorique industriel





**Figure 2 :** Absorbance en fonction de la longueur d'onde  
 (a) pour DiPCI en présence du Cr (Cr:DiPCI) et (b) DiPCI seul.

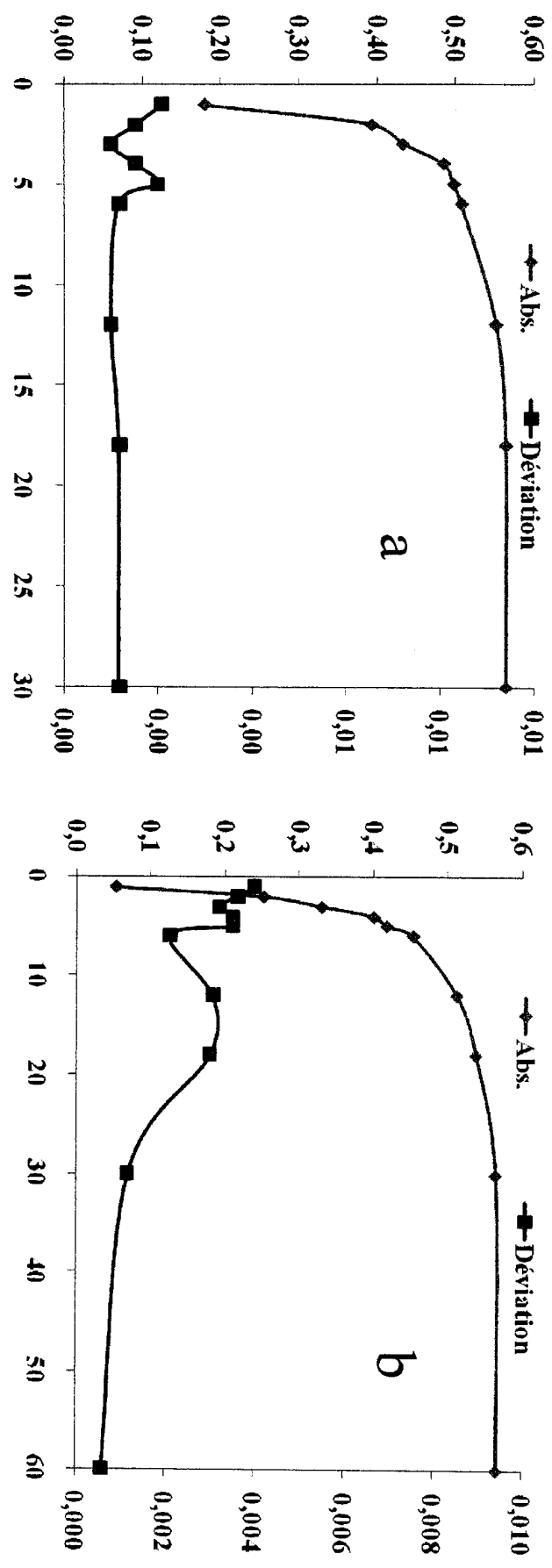


Figure 3 : Absorbance et déviation des mesures (10 mm) en fonction du rapport molaire DiPCU/Cr pour :  
(a) une solution de  $K_2Cr_2O_7$ , (b) l'acide phosphorique industriel.