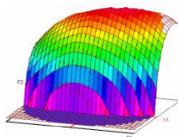


Année Universitaire : 2017-2018



Master Sciences et Techniques CAC Ageq

Chimiométrie et Analyse Chimique : Application à la gestion de la qualité

PROJET DE FIN D'ETUDES

Pour l'Obtention du Diplôme de Master Sciences et Techniques

# Mise au point et validation d'une méthode d'analyse du Thorium dans les matrices phosphatées

**Réalisé par:**

**SAIF Amal**

**Encadré par:**

**Dr. HASSOUNE Hicham ( OCP )**

**Mr. KHAMSSINE Redouane ( OCP)**

**Pr. EL HADRAMI El Mestafa ( FST FES )**

**Soutenu le 13 Juin 2018 devant le jury composé de:**

- Pr F. KHALIL
- Pr T. SAFFAJ
- Dr H. HASSOUNE
- Pr E. M. EL HADRAMI

**Stage effectué à : Office Chérifien des Phosphates Jorf Lasfar**



## REMERCIEMENTS

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude et mes sincères remerciements dans un premier temps, à toute l'équipe pédagogique de la **Faculté des Sciences est Technique de Fès**, et spécialement à **Mr. EL HADRAMI EL Mestafa**, responsable de la **filière Chimométrie et Analyse Chimique : Application a la gestion industrielle de la qualité**.

J'exprime également ma profonde et sincère gratitude à mon encadrant **Dr. HASSOUNE Hicham**, responsable du département " Analyse et Assurance Qualité" de la Direction Recherche & Développement du groupe OCP, Malgré, ses nombreuses responsabilités, il a pu dégager suffisamment de temps pour me conseiller tout le long du stage. Que ce travail soit le témoignage de ma reconnaissance et ma considération.

J'adresse, aussi mes sincères considérations à mon parrain professionnel **Mr.KHAMSSINE Redouane**, chef du laboratoire d'analyses et assurance qualité pour le temps qu'il m'a consacré tout au long de cette période, en me répondant à toutes mes interrogations ; sans oublier sa participation au cheminement de ce rapport.

Mes remerciements vont aussi aux membres du jury à savoir, **Mr.SAFFAJ Taoufiq** et **Mr.KHALIL Fouad** , de m'avoir fait l'honneur d'accepter d'évaluer ce modeste travail.

Je tiens à remercier tout particulièrement et à témoigner toute ma reconnaissance aux personnes suivantes, pour l'expérience enrichissante et pleine d'intérêt qu'elles m'ont fait vivre durant ces quatre mois au sein de l'unité R&D :

**Mr.LACHEHAB Adil**, chef du laboratoire eau, environnement, énergie pour son suivi et son soutien au cours de ce stage.

**Mme.Darkaoui Amina**, technicienne du laboratoire d'analyses et assurance qualité, ainsi que l'ensemble du personnel pour leur accueil sympathique et leur coopération professionnelle tout au long de ces quatre mois.

## LISTE DES FIGURES

Figure 1. Carte représentative des gisements de phosphate au Maroc.....	5
Figure 2. Schéma représentant les flux gérés au niveau de la plateforme de Jorf Lasfar. ....	6
Figure 3 : Plan de Box- Behnken pour trois facteurs. ....	19
Figure 4 : Représentation graphique de concentration introduite en fonction de concentration retrouvée, visualisant l'effet de matrice sous ces différents aspects, additifs et multiplicatifs	20
Figure 5 : Les approches de la validation.....	22
Figure 6 : Profil d'exactitude basée sur l'erreur totale.....	24
Figure 7 : Graphe de la loi normale.....	36
Figure 8 : Graphe de distribution des résidus.....	36
Figure 9 : Surface de réponse de la teneur en Th de la matrice de phosphate en fonction de temps de complexation et volume d'acide oxalique. ....	38
Figure 10 : Surface de réponse de la teneur en Th de la matrice d'engrais en fonction de temps de complexation et volume d'acide oxalique .....	39
Figure 11 : Représentation graphique de la masse introduite en fonction de la masse retrouvée .....	42
Figure 12 : Profil d'erreur totale par la fonction droite linéaire à $\beta=80\%$ et $\lambda=\pm 10\%$ .....	47
Figure 13 : Profil d'erreur totale par la fonction de réponse racine carré .....	48
Figure 14: Profil d'erreur totale par la fonction de réponse quadratique .....	48
Figure 15 : Profil d'erreur totale par la fonction linéaire passant par l'origine.....	48

## LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1: Propriétés atomiques du Thorium .....	11
Tableau 2 : Propriétés nucléaires du Thorium [20] .....	11
Tableau 3 : Propriétés des isotopes du Thorium [20] .....	11
Tableau 4: Propriétés physiques du Thorium .....	12
Tableau 5 : Différents types des plans d'expériences .....	18
Tableau 6: Gamme d'étalonnage, essais d'orientations .....	27
Tableau 7: Influence du pH .....	27
Tableau 8 : Effet de P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> et CaO .....	28
Tableau 9 : Facteurs fixés et leurs domaines de variation .....	30
Tableau 10: Matrice d'expériences .....	30
Tableau 11: Plan d'expérimentations .....	31
Tableau 12 : Résultats des essais .....	32
Tableau 13 : Coefficients du modèle de phosphate .....	32
Tableau 14 : Coefficients du modèle d'engrais phosphatés .....	33
Tableau 15: Analyse de variance pour le phosphate .....	34
Tableau 16 : Analyse de variance pour l'engrais phosphatés .....	34
Tableau 17 : Coefficients de détermination pour le phosphate .....	35
Tableau 18 : Coefficient de détermination pour l'engrais phosphatés .....	35
Tableau 19: Signification des coefficients pour la matrice de phosphate .....	36
Tableau 20: Signification des coefficients pour la matrice de phosphate .....	37
Tableau 21: gamme d'étalonnage .....	41
Tableau 22 : Gamme de standard d'étalonnage .....	43
Tableau 23: Gamme de standard de validation .....	43
Tableau 24 : Résultats statistiques obtenus au prés de chaque model généré .....	44
Tableau 25: Résultats des masses retrouvées par prédiction inverse .....	44
Tableau 26: Résultats des masses retrouvées après la soustraction du blanc .....	45
Tableau 27: Calcul de la justesse .....	45
Tableau 28: Calcul de la justesse après l'introduction du facteur de correction .....	45
Tableau 29: Calcul de la fidélité et les CV de répétabilité, fidélité intermédiaire .....	46
Tableau 30: Critères d'établissement du profil d'exactitude .....	46

# TABLE DES MATIERES

REMERCIEMENTS .....	I
LISTE DES FIGURES.....	II
LISTE DES TABLEAUX .....	III
TABLE DES MATIERES .....	IV
INTRODUCTION GENERALE .....	1
CHAPITRE I : PRESENTATION DU GROUPE OFFICE CHERIFIEN DES PHOSPHATES « OCP » .....	3
I. Généralités .....	4
II. Présentation du site de Jorf Lasfer .....	5
III. Présentation de la Direction Recherche & Développement .....	6
CHAPITRE II : REVUE BIBLIOGRAPHIQUE .....	8
I. Introduction.....	9
II. Chimie du Thorium .....	9
II.1. Origines du Thorium .....	9
II.1.1. Sols.....	9
II.1.2. Eaux .....	10
II.2. Caractéristiques du Thorium .....	10
II.2.1. Caractéristiques atomiques.....	10
II.2.2. Caractéristiques nucléaires .....	11
II.2.3. Caractéristiques physico-chimiques.....	12
II.3. Utilisations du Thorium .....	12
II.4. Impacts du Thorium sur la santé et l'environnement .....	13
II.4.1. Impacts sur la santé.....	13
II.4.2. Impacts environnementaux.....	13
II.5. Techniques d'analyse de Thorium.....	13
II.5.1. Techniques radiométriques.....	13
II.5.1.1. Spectrométrie alpha .....	14
II.5.1.2. Spectrométrie gamma.....	14
II.5.2. Techniques non radiométriques .....	14
II.5.2.1 Spectrométrie d'absorption atomique (SAA) .....	14
II.5.2.2. Spectrométrie à plasma à couplage inductif.....	14
II.5.2.2 . Spectrophotométrie UV/visible.....	15

III. Mise au point d'une méthode .....	17
IV. Plans d'expériences.....	18
IV.1. Définition d'un plan d'expériences .....	18
IV.2. Plans du surfaces de réponse.....	18
IV.3. Plans de Box-Behnken.....	18
V. Validation analytique .....	19
V.1. Critères de validation .....	19
V.2. Différentes approches de la validation analytique .....	22
V.3. Approche de l'erreur totale .....	22
VI. Conclusion .....	24
CHAPITRE III : ETUDE EXPERIMENTALE .....	25
I. Introduction.....	26
II. Mise au point d'une méthode d'analyse du Thorium par UV-Visible .....	26
II.1. Préparation et mesure de la gamme d'étalons : essais d'orientations.....	27
II.2. Influence de pH .....	27
II.3. Effet de matrice .....	27
II.3.1. Effet de P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> et CaO .....	27
II.3.2. Effet de l'uranium.....	28
II.3.3. Effet du zirconium .....	29
III. Optimisation de la méthode par le plan du surface de réponse.....	29
III.1. Plan de Box-Behnken.....	29
III.1.1. Domaine expérimental des facteurs .....	29
III.1.2. Plan d'expérimentation .....	30
III.1.3. Résultats des essais .....	31
III.1.4. Traitement des données.....	32
III.1.5. Validation du modèle mathématique .....	34
a. Table d'analyse de variance .....	34
b. Coefficients de détermination R <sup>2</sup> et R <sup>2</sup> <sub>ajusté</sub> .....	35
c. Etude des résidus .....	35
III.1.6. Signification des coefficients du modèle .....	36
III.1.7. Paramètres optimaux.....	38
IV. Rédaction de la méthode d'analyse du Thorium par UV-visible.....	39
IV.1. Principe.....	39
IV.2. Domaine d'application .....	39

IV.3. Appareillage et réactifs .....	39
IV.4. Préparation des échantillons.....	40
IV.5. Mesure .....	40
V. Validation de la méthode.....	42
V.1. Etapes du concept de l'erreur totale .....	42
V.1.1. Spécificité et interférences .....	42
V.1.2. Gammes standard d'étalonnage, standard de validation.....	43
V.1.3. Fonction de réponse .....	44
V.1.4. Calcul de la justesse .....	45
V.1.5. Calcul de la fidélité .....	46
V.1.6. Calcul des intervalles de tolérance.....	46
V.1.7. Profil d'exactitude .....	46
V.1.8. Limite de quantification .....	47
V.1.9. Génération de profil d'exactitude par la fonction de réponse transformation racine carré, quadratique et linéaire passe par l'origine .....	47
VI. Conclusion .....	49
CONCLUSION GENERALE .....	50
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUE .....	51

## INTRODUCTION GENERALE

Les radionucléides sont des atomes dont le noyau est instable. Ils vont alors tendre vers la stabilité en se désintégrant et en émettant des rayonnements alpha ( $\alpha$ ), bêta ( $\beta$ ) et gamma ( $\gamma$ ). Ces rayonnements sont susceptibles d'entrer en interaction avec la matière qu'ils traversent et de provoquer des changements au niveau de la structure atomique du milieu traversé, essentiellement par le biais de phénomènes d'ionisation (production d'ions par modification du nombre d'électrons d'un atome). De ce fait, ces rayonnements sont qualifiés des ionisants.

Les radionucléides existent naturellement ou sont produits artificiellement dans les réacteurs nucléaires. Les radionucléides naturels, se divisent en deux catégories : les radionucléides primordiaux, qui étaient présents au moment de la formation de la terre, et les radionucléides cosmogéniques, produits en permanence par le bombardement des gaz de l'atmosphère terrestre par les rayons cosmiques. Le Thorium 232, le potassium 40, et l'uranium 238 sont les principaux radionucléides primordiaux. Avec leurs descendants radioactifs, ces éléments sont présents dans les roches, les sols et se retrouvent à l'état de traces dans les eaux de boisson et les végétaux.

Dans le sol, les radionucléides sont présents à de faibles concentrations et sont relativement peu mobiles. Le rejet des déchets des industries ainsi que les pratiques agricoles contribuent à l'augmentation de ces éléments jouant le rôle d'un système accumulateur, ce qui conduit à une contamination environnementale.

Parmi autre, on trouve les industries des phosphates qui produisant plusieurs types d'acides, de phosphates et d'engrais, qui, par cycle fermé d'alimentation, passent par production, fertilisation de la terre, et nutrition des plantes. Ces derniers, contribuent à la fabrication des aliments, dont les radionucléides sont relativement présents, tandis que la réglementation impose des seuils limitant les concentrations en un intervalle bien défini, chose qui impose la mise en place des méthodes et protocoles dans le cadre du contrôle des produits afin de respecter les normes et les lois en vigueur.

Dans ce contexte notre travail porte sur la mise au point et la validation analytique d'une méthode d'analyse du Thorium par spectrophotométrie UV-Visible, par l'approche de l'erreur totale.

Ce rapport se compose de quatre chapitres essentiels :

Le premier chapitre sera consacré à la présentation du groupe OCP, dont lequel nous allons entamer des généralités sur ce dernier, une présentation du site de Jorf-Lasfer puis une présentation de la Direction Recherche & Développement.

Le deuxième chapitre sera dédié à une revue bibliographique, dont laquelle trois volets seront principalement abordés. Le premier volet consistera à la chimie du Thorium. L'origine de cet élément, ses caractéristiques, et ses utilisations, ainsi ses impacts sur la santé et sur l'environnement puis on présentera une description des différentes techniques d'analyse du Thorium.

Le second volet est lié à la méthodologie des plans d'expériences. Le principe de cette méthode, les différents types des plans d'expériences ainsi qu'une description des plans de surface, en particulier le plan de Box-Behnken. Le troisième volet concerne la validation analytique d'une méthode, son objectif, ses critères ainsi que les différentes approches statistiques existantes pour évaluer ces critères puis on traitera l'approche de l'erreur totale.

Le troisième chapitre évoque l'étude expérimentale sur la mise au point de la méthode d'analyse du Thorium dans les matrices phosphatées (phosphate et engrais phosphatés) en utilisant un plan de surface (Plan de Box-Behnken) suivi d'une validation analytique par l'approche de l'erreur totale.

**CHAPITRE I : PRESENTATION DU GROUPE OFFICE**  
**CHERIFIEN DES PHOSPHATES « OCP »**

## **I. Généralités**

Le Groupe OCP est une société anonyme fondée en 1920 et domiciliée au Maroc. Il est le leader mondial des exportations de phosphates et produits dérivés, avec des activités couvrant l'ensemble de la chaîne de valeur, allant de l'extraction de la roche de phosphate à la transformation chimique en acide phosphorique et différents engrais. Les produits d'OCP représentent une composante majeure de la sécurité alimentaire mondiale tant ils sont de par leur importance pour la productivité agricole et contribution active à la régénération qualitative des sols.

Avec les réserves les plus importantes au monde, principalement localisées dans le bassin de Khouribga au centre du Maroc, l'OCP offre une large sélection de roches de phosphates de différentes qualités, destinée à divers usages. L'OCP est le premier exportateur de roche de phosphates et d'acide phosphorique dans le monde, et également l'un des principaux exportateurs d'engrais phosphatés, avec un portefeuille composé de 150 clients et une présence sur les cinq continents.

En tant que première entreprise du Maroc, OCP est l'un des moteurs clés de l'économie du pays. Les phosphates et ses dérivés représentent en 2016, en valeur, près d'un quart des exportations du Maroc et approximativement 4% du PIB. Pour l'exercice 2015, l'OCP déclarait un chiffre d'affaires en hausse de 13% par rapport à 2014 de 47,7 milliards de dirhams marocains soit environ 4,9 milliards de dollars. L'OCP emploie directement plus de 23000 collaborateurs.

A l'échelle internationale, le groupe possède 33% des exportations mondiales de phosphate brut 47% de l'acide phosphorique et 19% des engrais.

### **✓ Sites industriels**

Le Groupe est présent dans cinq zones géographiques du pays (Fig. 1) dont quatre sites d'exploitation minière (Khouribga, Benguéir, Youssoufia, Boucraâ) et deux sites de transformation chimiques) (Safi et Jorf Lasfar).

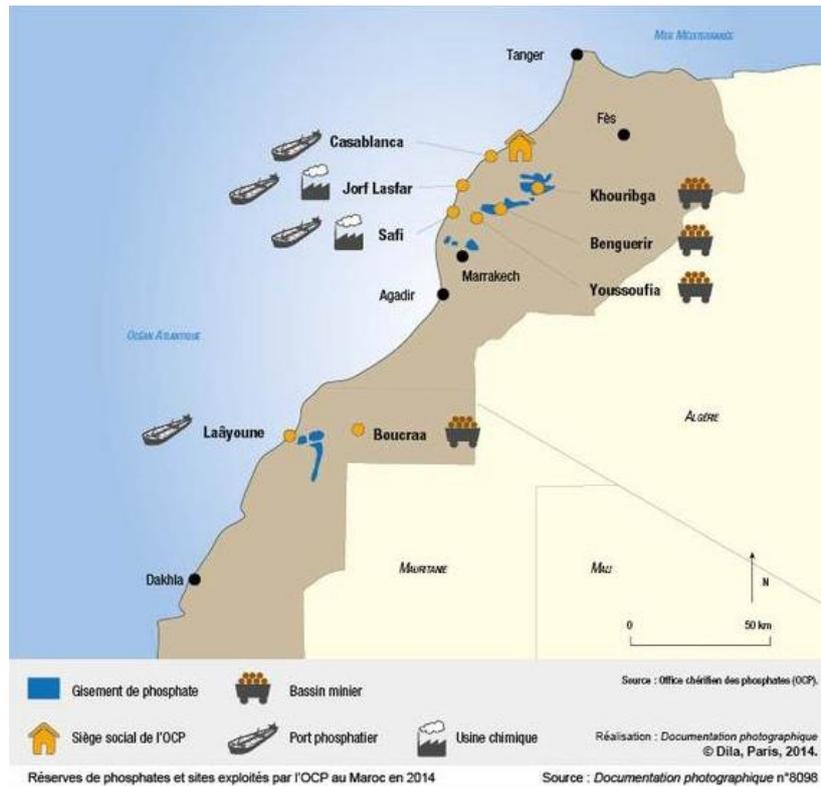


Figure 1. Carte représentative des gisements de phosphate au Maroc.

## II. Présentation du site de Jorf Lasfar

Dans le cadre du développement continu en matière de valorisation des phosphates, le groupe OCP a bâti en 1986 sur le site de Jorf Lasfar à El Jadida le complexe industriel Maroc-Phosphore 3&4 pour la production des acides sulfurique, phosphorique et des engrais. Par la suite, le groupe a fondé d'autres unités de production en partenariat avec des groupes industriels internationaux, telles que :

- EMAPHOS: Euro Maroc Phosphore (33,33% OCP ; 33,33% Prayoun ; 33,33% CFB Allemagne).
- IMACID: (33% OCP; 33% Chambal Fertiliser-Inde et 33% Tata Chemicals Limited).
- Pakistan Maroc Phosphore PMP (participation OCP : 50%).

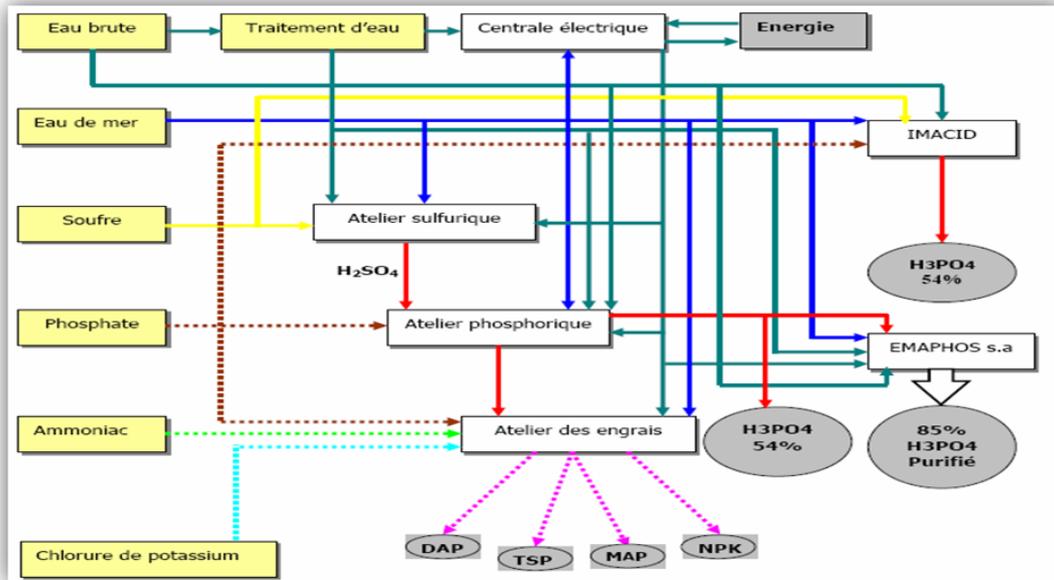


Figure 2. Schéma représentant les flux gérés au niveau de la plateforme de Jorf Lasfar.

### III. Présentation de la Direction Recherche & Développement

La Direction R&D au sein de laquelle a été effectué ce stage compte plusieurs unités de recherche, ainsi que des entités supports et logistiques. Elle réalise des travaux de recherche sur des thématiques liées à toute la chaîne de valeur du phosphate ainsi que sur des thèmes transverses (eau, environnement, corrosion, ...). Les unités R&D de cette Direction sont comme suit :

#### Unité de Recherche “Minéralurgie et Traitement des Phosphates”

Son activité principale consiste à :

- Réaliser des essais concernant l'étude et la mise au point des différentes étapes du traitement de minerai (lavage, séchage, broyage, flottation et calcination).
- Améliorer les performances des unités de traitement.

#### Unité de Recherche “Acides et Procédé”

Elle a pour activité des études et recherches dans le domaine de la valorisation chimique des phosphates et de la fabrication des acides sulfurique et phosphorique. Elle traite également des procédés et technologie de séparation (filtration, membranes, ...).

#### Unité de Recherche “Fertilisant”

Elle s'occupe du développement de procédés de fabrication de différentes qualités d'engrais et de l'amélioration de leurs caractéristiques physico-chimiques.

#### Unité de “Recherche Documentaire, et Cellule Veille Scientifique & Technologique”

Elle permet de suivre des actualités concernant le phosphate et les nouvelles technologies afin d'enrichir la base et de répondre aux besoins des chercheurs en matière d'information

et de documentation.

#### **Unité de Recherche “Matériaux et Corrosion”**

Elle procède à toute étude et recherche relatives aux comportements d'équipements et d'installation dans tous les milieux à caractères corrosifs et/ou abrasifs. Elle apporte conseil, soutien et assistance technique aux industries concernées par les problèmes de corrosion et la tenue des matériaux.

#### **Unité de Recherche “Biotechnologie et Agronomie”**

Elle est consacrée à toute étude et recherche relatives aux phosphates naturels et microorganismes du sol pour contribuer à l'augmentation de la productivité et la durabilité des systèmes agricoles marocains.

#### **Unité de Recherche “Eau, Environnement, Energie”**

Ses principales activités consistent à :

- Accompagnement des exploitants dans l'évaluation environnementale.
- Recherche dans les domaines liés à l'eau, l'environnement (déchets solides, rejets gazeux) et à l'énergie (intégration des énergies renouvelables, stockage d'énergie).

#### **Département d'Analyse et Assurance Qualité**

Ses services comprennent :

- L'analyse, l'identification et la qualification de substances chimiques à travers divers moyens techniques de pointe.
- Analyses chimiques des traces éléments et des substrats inconnus.
- Analyses physico-chimiques des matières premières, des sous produits et des produits finis.

## **CHAPITRE II : REVUE BIBLIOGRAPHIQUE**

## **I. Introduction**

Le Thorium est un élément chimique, un métal de la famille des actinides, de symbole Th et de numéro atomique 90.

Dans ce chapitre, nous présentons l'origine de cet élément, ses caractéristiques, et ses utilisations, ainsi ses impacts sur la santé et sur l'environnement puis on aura une description des différents techniques d'analyse de Thorium, et on terminera par un aperçu sur la validation analytique et les plans d'expériences.

## **II. Chimie du Thorium**

### **II.1. Origines du Thorium**

Le Thorium, un radioélément naturellement présent dans la croûte terrestre à une concentration moyenne de 8 à 12 mg/kg [1]. Il y est presque abondant que le plomb et trois fois plus abondant que l'uranium. D'un point de vue chimique, il fait partie de la famille des actinides qui comprend 15 membres, de l'actinium ( $Z = 89$ ) au lawrencium ( $Z = 103$ ). Il possède 28 isotopes connus avec des nombres de masses compris entre 223 et 234 [2]. Seuls six isotopes existent naturellement, dont le majeur est le Thorium-232 avec une abondance de 99,99%. L'origine de ce radioélément est exclusivement naturelle avec une redistribution liée aux activités anthropogéniques. Il a deux sources principales :

#### **II.1.1. Sols**

Le Thorium entre dans la composition de la plupart des roches et des sols. Il est essentiellement présent sous forme d'oxydes, de silicates et de phosphates [3]. Il est présent dans les granites ( $48 \text{ Bq.kg}^{-1}$ ), dans les basaltes ( $37 \text{ Bq.kg}^{-1}$ ), dans les schistes ( $6 \text{ Bq.kg}^{-1}$ ), dans les roches sédimentaires ( $5 \text{ à } 26 \text{ Bq.kg}^{-1}$ ) [4] et aussi en faibles proportions dans les minerais de thorite ( $\text{ThSiO}_4$ ), d'uranothorite ( $[\text{Th,U}]\text{SiO}_4$ ) et de thorianite ( $\text{ThO}_2$ ) [5]. À la suite de l'altération de ces roches par érosion ou du fait de remaniements géologiques, il a été dispersé dans l'environnement et redistribué dans l'ensemble des compartiments des écosystèmes.

Dans les sols le Thorium prend deux états d'oxydation positive III et IV, mais uniquement à l'état solide [6]. Il présente sous la forme d'un cation de caractère acide fort dans les fractions les plus fines du sol, inférieures à  $150 \mu\text{m}$ .

Le Thorium se lie préférentiellement à des atomes donneurs d'oxygène et à des bases fortes. À pH faible, il forme rapidement des complexes forts avec l'oxyde de fer [7] et se lie également avec les oxy-hydroxydes de fer et de manganèse, comme la goethite ( $\text{FeO}(\text{OH})$ ). Il peut également former des complexes forts avec les acides humiques et fulviques [8].

L'adsorption à la matière organique, aux oxydes et aux argiles limite la mobilité du Thorium dans les sols, et cette adsorption augmente avec le pH [9]. Lorsqu'il est fortement adsorbé aux particules du sol, ce radionucléide est relativement immobile [10]. Toutefois, il convient de noter que les sulfates peuvent entrer en compétition avec le Thorium pour les sites d'adsorption [11], ce qui peut potentiellement augmenter sa mobilité dans les sols. C'est également le cas pour les ions calcium et magnésium [12]. De manière générale, la très faible solubilité du Thorium limite fortement sa migration, à moins que le Thorium ne se lie à des colloïdes ou des ligands mobiles.

### **II.1.2. Eaux**

Les concentrations de Thorium dans les sources d'eau naturelles varient largement. En général, les eaux de surface et les eaux souterraines présentent de faibles concentrations, comprises entre 0,003 et 2,9 µg/l [13]. Les teneurs en Thorium dans les rivières et les cours d'eau varient de 0,2 µg/l (0,001 Bq/l) jusqu'à 0,48 mg/l (2 Bq/l) [14]. Des niveaux aussi élevés que 0,66 mg/l (2,7 Bq/l) ont été mesurés dans des réservoirs d'eaux stagnantes [15].

Les eaux de mer ne renferment qu'une faible proportion de Thorium. La concentration totale peut varier de 4,00E-05 à 0,5 µg/l [16]. Ces faibles teneurs s'expliquent par le fait que les sédiments marins sorbent le Thorium dissous, sa teneur dans les sédiments pouvant être presque 500 fois supérieure à celle de l'eau de mer.

En solution, dans l'eau, le Thorium est très peu soluble et le pH ainsi que le potentiel d'oxydo-réduction semblent très peu influencer sa solubilité. À pH inférieurs à 3,5, il peut être présent dans la colonne d'eau sous forme d'ion non complexé  $\text{Th}^{4+}$ . Pour des pH supérieurs, le Thorium est progressivement hydrolysé [2]. Le Thorium étant un cation fortement chargé, il peut également interagir avec les anions et les cations présents pour former des complexes [17]. Les sels solubles du Thorium sont les chlorures (par exemple,  $\text{ThCl}_4$ ), les nitrates (par exemple,  $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) et les sulfates (par exemple,  $\text{Th}(\text{SO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ). Il est insoluble lorsqu'il est complexé à des oxydes, des hydroxydes, des oxalates, des fluorures, des carbonates et des phosphates [18].

## **II.2. Caractéristiques du Thorium**

### **II.2.1. Caractéristiques atomiques**

Le tableau 1 regroupe les diverses propriétés atomiques du Thorium :

Tableau 1: Propriétés atomiques du Thorium

Masse atomique	232,04 g/mol
Rayon atomique	179 pm
Rayon de covalence	206 ± 6 pm
Configuration électronique	[Rn] 7s <sup>2</sup> 6d <sup>2</sup>
Etat(s) d'oxydation	4
Oxyde	Base faible
Structure cristalline	Cubique à faces centrées
Electronégativité	1,3 (échelle de Pauling)

### II.2.2. Caractéristiques nucléaires

Le Thorium appartient à la série des actinides ; il est présent, en particulier, dans les chaînes de décroissance radioactive de l'uranium naturel. Il présente 28 radio-isotopes dont le principal est le <sup>232</sup>Th, radioélément primordial, émetteur de rayonnements alpha. [19]

Tableau 2 : Propriétés nucléaires du Thorium [20]

Nombre d'isotopes	28
Nombre d'isotopes stables	0
Nombre d'isotopes quasi stables	1
Nombre d'isotopes émetteurs β <sup>+</sup>	5
Nombre d'isotopes émetteurs β <sup>-</sup>	6
Nombre d'isotopes émetteurs α	16
Nombre d'isotopes ayant un noyau fissile	0
Début de la gamme isotopique (A minimum)	Z = 210
Fin de la gamme isotopique (A maximum)	Z = 237

Les principaux isotopes du Thorium sont mentionnés dans le tableau ci-dessous :

Tableau 3 : Propriétés des isotopes du Thorium [20]

Masse (g/mol)	Abondance (%)	Période	Désintégration
226,025	0,00	30,60 min	α
227,028	0,00	18,72 jours	α
228,029	0,00	1,91 an	α
229,032	0,00	7 340,00 ans	α
230,033	0,00	75 400,00	α
231	0,00	1,06 jour	β <sup>-</sup>
232,038	100,00	14.10 <sup>9</sup> ans	α
233	0,00	22,30 min	β <sup>-</sup>
234	0,00	24,10 jours	β <sup>-</sup>

Tous les isotopes du Thorium sont radioactifs. Le Thorium naturel n'est constitué que d'un seul isotope, à savoir le Thorium 232, à très longue période radioactive (14 milliards d'années). C'est un isotope fertile : en absorbant un neutron, il se transmute en Thorium 233 (radioactif), qui se

désintègre ensuite en Protactinium 233 (radioactif), qui se désintègre à son tour en Uranium 233, fissile.

### II.2.3. Caractéristiques physico-chimiques

Le Thorium est un métal gris-blanc, assez ductile. Lorsqu'il est pur, ce métal conserve son lustre pendant plusieurs mois, grâce à l'oxyde qui le protège. Toutefois, quand il est exposé à l'oxygène, le Thorium ternit lentement dans l'air, devient gris et finalement noir. Il est lentement attaqué par l'eau, soluble dans les acides chlorhydrique et sulfurique, et peu soluble dans l'acide nitrique. Cet élément reste liquide sur une grande plage de température: 3033 K entre son point de fusion et son point d'ébullition. L'oxyde de Thorium  $\text{ThO}_2$  est un des meilleurs matériaux réfractaires avec une température de fusion de 3300 °C.

Les propriétés physiques du Thorium peuvent se résumer dans le tableau suivant :

Tableau 4: Propriétés physiques du Thorium

Etat ordinaire	Solide
Température de fusion	1750 °C
Température d'ébullition	4790 °C
Energie de fusion	16,1 kJ. mol <sup>-1</sup>
Energie de vaporisation	514,4 kJ. mol <sup>-1</sup>
Volume molaire	19,80×10 <sup>-6</sup> m <sup>3</sup> . mol <sup>-1</sup>

### II.3. Utilisations du Thorium

Entre 1928 et 1955, le Thorium a été utilisé dans le domaine médical. Son application la plus connue a été le Thorotrast (injection de dioxyde de Thorium), produit de contraste utilisé en radiologie, principalement pour les artériographies. Entre 1944 et 1951, le Thorium a aussi été employé pour le traitement de certaines maladies comme la tuberculose ou la spondylarthrite ankylosante. Dans l'industrie, le Thorium est utilisé depuis longtemps pour ses propriétés physicochimiques et pour ses propriétés nucléaires [3].

Actuellement, ses principales applications sont [21] :

- L'industrie aéronautique : il sert à renforcer la résistance thermique et la tenue à l'oxydation de métaux
- L'électronique : associée à différents métaux, la thorine (oxyde de Thorium) forme des alliages céramiques/métal employés comme sources d'électrons. La thorine entre également dans la composition des filaments de tungstène des lampes à incandescence
- La production de céramiques et de matériaux réfractaires : la thorine est notamment utilisée pour la fabrication de creusets servant à la coulée de métaux en fusion et comme composant de résistances pour les fours à haute température

- L'industrie chimique : la thorie sert de catalyseur dans des réactions d'hydrogénation et de déshydrogénation (par exemple, le craquage des pétroles)
- L'industrie nucléaire : le Thorium-232, associé à l'uranium-233, est utilisé comme combustible dans certains réacteurs nucléaires expérimentaux au Canada et en Inde.

## **II.4. Impacts du Thorium sur la santé et l'environnement**

### **II.4.1. Impacts sur la santé**

Le dioxyde de Thorium est classé parmi les substances toxiques et cancérigènes reconnu. Des études sur les animaux suggèrent que le Thorium puisse être absorbé par la peau, mais le Thorium pose peu de risques sanitaires lorsqu'il se trouve en dehors du corps. On a montré que des travailleurs exposés au Thorium avaient un risque accru de maladie des poumons et de cancer des poumons et du pancréas.

On a aussi montré que le Thorium peut être à l'origine de maladies du foie, de dysfonctionnements sanguins et de modifications du matériel génétique. On a aussi observé des malformations à la naissance chez les animaux exposés au Thorium [22].

### **II.4.2. Impacts environnementaux**

Il présente une double toxicité : chimique et radiologique.

Du point de vue chimique, il s'agit d'un métal lourd et sa toxicité est comparable à celle de l'uranium. C'est l'ingestion de composés hydrosolubles qui est à l'origine de sa néphrotoxicité.

Du point de vue radiologique, sa toxicité est supérieure à celle de l'uranium. Le Thorium 232 est classé dans le groupe 2 (forte radio toxicité) de la classification radio toxicologique des radios nucléides; le Thorium 228 est classé dans le groupe 1 (très forte radio toxicité). On estime que 12 g / tonne de  $^{232}\text{Th}$  correspond à une activité de 49 Bq/kg.

Par ailleurs, comme cela fût démontré à partir des électrodes au tungstène thorié, on ne doit pas perdre de vue que ce Thorium est accompagné non seulement par plusieurs descendants émetteurs alpha, mais aussi par des émetteurs bêta et gamma [23].

## **II.5. Techniques d'analyse de Thorium**

### **II.5.1. Techniques radiométriques**

Les actinides ont la propriété d'avoir des isotopes dont les noyaux sont instables et se désintègrent en émettant des particules (alpha ou bêta) ou des rayonnements électromagnétiques.

Il existe alors des techniques de mesure de Thorium qui reposent sur la détection de ces particules. On distingue essentiellement deux techniques :

### ***II.5.1.1. Spectrométrie alpha***

La spectrométrie alpha est une technique basée sur l'interaction du rayonnement  $\alpha$  avec la matière. Elle permet de qualifier et de quantifier les radioéléments. Une particule ionisante apporte de l'énergie aux électrons du milieu, accroissant momentanément la population des porteurs de charge mobiles responsables de la conduction. Un circuit extérieur relié à une résistance de charge impose un champ électrique qui assure la collection des charges et permet de mesurer l'impulsion électrique résultante du passage de la particule. Les signaux ainsi recueillis et amplifiés sont envoyés sur un ordinateur permettant de construire un spectre en amplitude du signal.

### ***II.5.1.2. Spectrométrie gamma***

La spectrométrie gamma est une des techniques de mesures utilisée en physique nucléaire pour quantifier un grand nombre de radionucléides via l'énergie de rayonnements gamma émis. Elle s'appuie notamment sur la physique des semi-conducteurs mis en jeu dans la détection par des détecteurs composés d'un cristal.

## **II.5.2. Techniques non radiométriques**

### ***II.5.2.1 Spectrométrie d'absorption atomique (SAA)***

Cette technique d'analyse quantitative et relative, permet de doser une soixantaine d'éléments chimiques à l'état de traces (quelques mg/litre).

Elle est basée sur le fait que les états de l'atome sont définis par les niveaux d'énergies quantifiés dans lequel il se trouve. Les atomes, à la température ordinaire, sont au niveau d'énergie fondamentale. Le passage à l'état excité se fait lorsque l'atome absorbe un photon de fréquence caractéristique de l'atome qui lui permet de passer à un niveau d'énergie quantifié supérieur.

L'absorption atomique consiste donc à la mesure de l'absorption des radiations photoniques spécifiques par des atomes en phase vapeur. L'absorption est liée à la concentration de l'élément par la relation de Beer-Lambert.

### ***II.5.2.2. Spectrométrie à plasma à couplage inductif***

C'est une technique d'analyse instrumentale qui se base sur la séparation, l'identification et la quantification des éléments, elle dose la quasi-totalité des éléments simultanément à l'état des traces (mg/l et  $\mu\text{g/l}$ ).

Il existe deux méthodes selon le type d'analyseurs :

#### **- Spectrométrie de masse a plasma couplage inductif (ICP-MS) :**

Le plasma d'argon de la source d'ICP permet de décomposer l'échantillon préalablement introduit sous forme liquide avant d'être transformé en aérosol puis d'atomiser et ioniser les

espèces présentes. Les ions ainsi formés sont alors détectés en fonction de leur rapport masse sur la charge, grâce à un analyseur quadripolaire.

La méthode d'analyse (ICP-MS) est caractérisée par :

- ✓ Vitesse d'analyse
- ✓ Caractère multi-élémentaire
- ✓ Combinaison des faibles limites de détection et une large gamme linéaire

#### - **Spectrométrie d'émission optique par plasma à couplage inductif (ICP-AES)**

Cette technique utilise le fait que les électrons des atomes excités (ionisés), lorsqu'ils retournent à l'état fondamental, émettent un photon dont l'énergie est caractéristique de l'élément.

La lumière émise par l'élément recherché est alors détectée et mesurée, et son intensité comparée à celle émise par le même élément contenu dans un échantillon de concentration connue analysé dans les mêmes conditions.

#### **II.5.2.2. Spectrophotométrie UV-visible**

La spectrophotométrie est une méthode analytique quantitative qui consiste à mesurer l'absorbance ou la densité optique d'une substance chimique donnée, généralement en solution. Plus l'échantillon est concentré, plus il absorbe la lumière dans les limites de proportionnalité énoncées par la loi de Beer-Lambert.

##### - **Principe**

Le principe de la spectrophotométrie UV-visible repose sur l'absorption du rayonnement UV-visible par les molécules. En effet lorsqu'une molécule est soumise à un rayonnement électromagnétique, les électrons absorbent une quantité finie d'énergie pour passer de l'état fondamental à un état excité.

L'excitation d'électrons correspond à des transitions électroniques entre différents niveaux d'énergie (niveaux électroniques, niveaux de vibration et niveaux de rotation). A température ambiante, la plupart des molécules se trouvent dans leur état électronique et vibrationnel fondamental.

Le rayonnement électromagnétique UV-Visible est une onde électromagnétique dont l'énergie  $E$  est reliée à la longueur d'onde par la relation :

$$E = \frac{hc}{\lambda}$$

Avec :

$h$  constante de Planck ( $h = 6,63 \cdot 10^{-34}$  J.s)

$c$  célérité du rayonnement dans le milieu où il se propage ( $\text{ms}^{-1}$ )

$\lambda$  Longueur d'onde du rayonnement électromagnétique (nm)

D'après cette relation le domaine de l'UV-Visible correspond à des énergies de 6,5 à 1,5 eV. Les écarts d'énergie entre niveaux électroniques sont du même ordre de grandeur et correspondent donc à des absorptions dans le domaine UV/visible. En revanche, les écarts d'énergie entre niveaux vibrationnels et rotationnels sont beaucoup plus faibles et conduisent à des absorptions dans le domaine de l'infrarouge moyen et lointain.

Toutefois, lorsqu'une molécule est soumise à un rayonnement dans le domaine de l'UV-Visible les transitions électroniques, vibrationnelles et rotationnelles se superposent, ce qui explique la complexité des spectres d'absorption. Pour toutes les molécules mises en solution, le solvant vient masquer la structure fine du spectre et celui-ci se présente alors sous la forme de bandes plus ou moins larges.

#### - loi de Beer-Lambert

La spectrophotométrie UV-Visible permet de mesurer la concentration de molécules qui absorbent et/ou diffusent à une longueur d'onde donnée. En effet, il existe une relation entre quantité de rayonnement transmis par le milieu et concentration des molécules qui absorbent et/ou diffusent : la loi de Beer-Lambert.

Considérons un milieu homogène traversé par un rayonnement lumineux. Selon la loi de Beer-Lambert, la variation d'intensité du rayonnement lumineux dans le milieu est proportionnelle à l'intensité du rayonnement, soit :

$$dI / dx = -\Gamma' I = -(\tau + K) I$$

où  $\Gamma'$  est le coefficient linéaire d'extinction ( $m^{-1}$ ),  $\tau$  le coefficient linéaire de diffusion et  $K$  le coefficient linéaire d'absorption. Par intégration, la relation précédente s'écrit :

$$A_\lambda = \log ( I_\lambda^0 / I_\lambda ) = \Gamma l$$

Avec  $A_\lambda$  l'absorbance (sans unité),  $\Gamma = \Gamma' / 2,303$ , et  $l$  l'épaisseur du milieu traversé par le rayonnement lumineux. Le coefficient linéaire d'extinction s'exprime souvent en fonction de la concentration des molécules qui absorbent et diffusent le rayonnement :

$$\Gamma = \epsilon_\lambda c$$

Avec :

$\epsilon_\lambda$  Coefficient spécifique d'extinction molaire ( $L \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ )

$c$  concentration des molécules ( $\text{mol L}^{-1}$ )

On retrouve alors la forme connue de la relation de Beer-Lambert, à savoir :

$$A_\lambda = \log ( I_\lambda^0 / I_\lambda ) = \epsilon_\lambda l c$$

Avec :

$A_\lambda$  absorbance du milieu à la longueur d'onde  $\lambda$  (sans unité).

$I_{\lambda}^0$  et  $I_{\lambda}$  intensité du rayonnement lumineux avant et après traversée de la cellule.

$\varepsilon_{\lambda}$  Coefficient spécifique d'extinction molaire ( $L \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ).

$l$  trajet optique de la cellule (cm).

$C$  concentration des molécules ( $\text{mol L}^{-1}$ ).

La loi de Beer-Lambert s'applique dans les conditions suivantes :

- le milieu traversé par le rayonnement lumineux doit être homogène.
- la solution ne doit pas être trop concentrée. Dans le cas contraire, il peut y avoir des interactions soluté-solvant voire soluté-soluté.
- le rayonnement lumineux doit être monochromatique.

Cette loi constitue la base théorique de tout problème de quantification. Elle est surtout utilisée en laboratoire sur des solutions ne comprenant qu'une espèce absorbant à une longueur d'onde donnée. Le coefficient spécifique d'extinction molaire est déterminé par régression linéaire simple sur une collection d'échantillons pour laquelle on dispose des valeurs conjointes d'absorbance à la longueur d'onde où l'espèce absorbe, et des concentrations de l'espèce chimique déterminées avec la méthode analytique de référence. Une fois ce coefficient calculé, la loi de Beer-Lambert peut-être utilisée pour la prédiction de la concentration de l'espèce considérée dans de nouveaux échantillons.

### **III. Mise au point d'une méthode**

Il s'agit d'une étape de développement de la méthode sélectionnée, afin d'optimiser les différents paramètres du protocole opératoire pour les adapter à la matrice des échantillons qui seront analysés ainsi qu'aux conditions opératoires d'utilisation de la méthode. Il est important, lors de cette étape de développement, de suivre un cheminement précis et non pas de simplement réaliser des expériences aléatoires, afin de maîtriser la programmation des essais et les délais. En tenant compte de cette remarque, l'analyste peut utiliser des plans d'expériences, qui vont permettre d'optimiser le nombre d'expériences à réaliser pour trouver les valeurs optimales des variables susceptibles d'influencer le paramètre à optimiser. Au terme de cette seconde étape, l'analyste devrait avoir recueilli des informations de base sur les performances de la procédure analytique, concernant la pertinence du modèle de régression utilisé pour établir la fonction de réponse, la variabilité des résultats, la limite de quantification et l'intervalle de dosage.

## IV. Plans d'expériences

### IV.1. Définition d'un plan d'expériences

Le plan d'expérience est une technique qui permet de quantifier les effets de divers facteurs sur une réponse dans des domaines expérimentaux bien déterminés dans le but de les optimiser [24]. L'élaboration d'un plan d'expérience commence par l'extraction d'un nombre suffisant de combinaisons à partir du domaine d'étude, pour estimer avec une incertitude, à la fois minimale mais aussi homogène, les coefficients du modèle polynomiale en respectant les contraintes qui peuvent être liées à l'étude quel soit technique ou bien économique [25].

Selon la [NormeISO3534-3] : les plans d'expériences constituent essentiellement une planification d'expériences afin d'obtenir des conclusions solides et adéquates de manière efficace et économique.

Il existe différents types des plans d'expériences, qui peuvent être regroupés en deux grandes familles [26] :

Tableau 5 : Différents types des plans d'expériences.

<b>Plans de criblage</b>	<b>Plans de modélisation</b>
Plans à un facteur à la fois	Plans factoriels complets
Plans factoriels fractionnaires	Plans non conventionnels
Plans sursaturés	Plans composites centré
Plans factoriels complets	Plans de Doehlert
-	Plans de Box-Behnken
-	Plans de Roquemore
-	Plans D-optimaux
-	Plans de mélange
-	Plan de plaquette et Burmane

### IV.2. Plans du surfaces de réponse

Les plans de surface de réponse, ou plans de seconde degré , est une méthode d'optimisation qui a pour principal but l'évaluation des relations pouvant exister entre les différentes réponses, ainsi que les facteurs appelés ( $X_1$   $X_2$   $X_3$  ... etc). Plusieurs plans factoriels sont employés par cette technique pour l'analyse des résultats à savoir le plan Box-Behnken , plan de Doehlert et le plan composite centré [27].

### IV.3. Plans de Box-Behnken

Les points expérimentaux du plan Box-Behnken sont représentés au milieu des arêtes de chacun des côtés d'un cube. C'est un plan qui peut comporter jusqu'à douze essais, auxquels

on peut ajouter des points au centre. Un plan avec trois facteurs est illustré dans la figure 3 [27]:

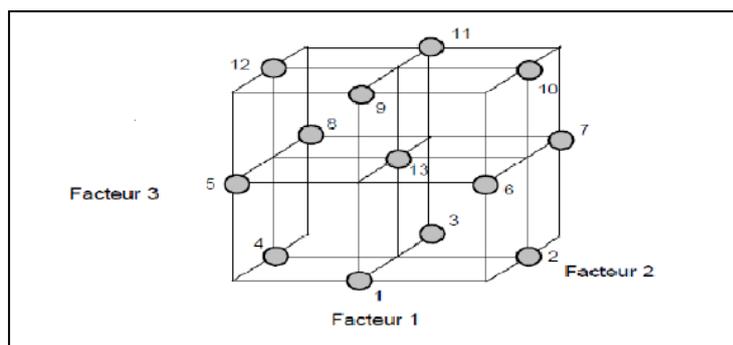


Figure 3 : Plan de Box- Behnken pour trois facteurs.

## V. Validation analytique

Valider une méthode consiste à démontrer, avec un degré de confiance élevé et sous une forme documentée, que la méthode permet d'obtenir un résultat analytique qui atteint les spécifications définies à l'avance. L'objectif de la validation est de s'assurer qu'une méthode analytique donnée donnera des résultats suffisamment fiables et reproductibles, compte tenu du but de l'analyse. Il faut donc définir correctement à la fois les conditions dans lesquelles la méthode sera utilisée et le but dans lequel elle sera employée. Elle permet aussi de donner des garanties quant à l'aptitude de la méthode analytique à quantifier le plus exactement possible chacune des quantités inconnues que le laboratoire aura à quantifier à l'avenir [28].

### V.1. Critères de validation

La validation porte sur les critères suivants :

#### 1. Spécificité ou sélectivité

Une procédure d'analyse est dite « spécifique » lorsqu'elle permet de garantir que le signal mesure provient seulement de la substance à analyser ou qu'elle permet de mesurer quantitativement un paramètre physicochimique ou un groupement fonctionnel d'une ou de plusieurs substance dans l'échantillon.

Le critère de spécificité sont plutôt qualitatifs et ne pourront pas vraiment être calculés. En outre, il est assez évident qu'ils sont à l'origine d'un manque de justesse et participeront quantitativement à ce qu'on appelle globalement l'erreur de mesure ou erreur totale.

Il est facile de comprendre que la cause principale d'une « non-spécificité » est la présence d'interférences. En dehors d'une origine instrumentale, un nombre d'interférences sont dues à la présence d'autre constituant majoritaire dans l'échantillon : on parle alors d'effet de matrice.

Pratiquement les interférences ont deux conséquences néfastes. Soit, elles entraînent une surestimation de la concentration de l'échantillon, car la réponse est plus élevée que ce qu'elle devrait être. Soit, elles causent une sous-estimation de la concentration, car le signal est partiellement masqué. Dans les deux cas, elles occasionnent donc un biais de justesse (erreur systématique).

Dans le cas d'un dosage dans une matrice qu'on ne maîtrise pas des composantes, la méthode graphique reste la meilleure solution pour démontrer l'absence d'interférences.

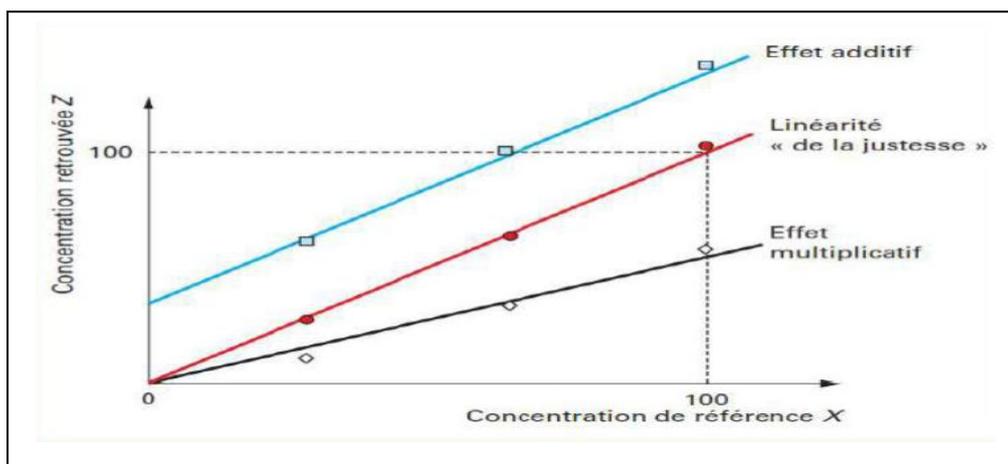


Figure 4 : Représentation graphique de concentration introduite en fonction de concentration retrouvée, visualisant l'effet de matrice sous ces différents aspects, additifs et multiplicatifs

La figure illustre un exemple de cette droite de justesse selon trois situations hypothétiques :

- ✓ Les cercles pleins produisent une droite confondue avec la première bissectrice ; la spécificité est parfaite.
- ✓ Les carrés illustrent un décalage systématique des concentrations retrouvées ; on parle d'effet additif.
- ✓ Les losanges illustrent une situation dans laquelle le biais est proportion à la concentration ; on parle d'effet multiplicatif.

Soit X la valeur introduction et Z la concentration retrouvée par étalonnage inverse, ces trois droites correspondent aux équations suivantes :

- Absence d'effet :  $Z = X$
- Effet multiplicatif :  $Z = b X$
- Effet additif :  $Z = a + X$

Mais, on peut aussi supposer qu'il existe des situations où ces effets se combinent :

- Combinaison des effets :  $Z = a + b X$

## **2. Linéarité**

La linéarité d'une méthode d'analyse est sa capacité de donner des résultats qui sont directement (à l'intérieur de certaines limites) proportionnels à la concentration de la substance analysée dans un échantillon [29].

## **3. Justesse**

La justesse correspond au degré de concordance entre la valeur de la méthode obtenue et la valeur de référence ou la valeur considérée comme véritable par convention. La justesse doit être vérifiée dans le domaine d'utilisation de la méthode d'analyse [29].

## **4. Fidélité**

La fidélité d'une méthode correspond au degré d'accord entre les résultats des mesures obtenues par l'analyse individuelle de plusieurs prélèvements d'un même échantillon homogène, prélevés dans des conditions prescrites. La fidélité peut s'évaluer à trois niveaux :

- ✓ Répétabilité
- ✓ Fidélité intermédiaire
- ✓ Reproductibilité

La fidélité est généralement exprimée par la variance, l'écart-type ou le coefficient de variation d'un ensemble de mesures [29].

### **- Répétabilité**

La répétabilité est une expression de la fidélité de l'analyse lorsque celle-ci est reprise dans les mêmes conditions de réalisations, après un court intervalle de temps. La répétabilité est aussi désignée fidélité intra- analyse [29].

**Condition de répétabilité** : condition de mesurage dans un ensemble de conditions qui comprennent la même procédure de mesure, le mêmes opérateur, le même lieu, ainsi que les mesurages répétés sur le même objet ou des objets similaires pendant une courte période de temps [29].

### **- Fidélité intermédiaire**

La fidélité intermédiaire correspond aux variations survenant dans un même laboratoire : analyses effectuées pendant des jours différents, par des personnes différentes, au moyen d'appareils différents, etc [29].

### **- Reproductibilité**

La reproductibilité correspond à la concordance entre laboratoires. condition de reproductibilité : condition de mesurage dans un ensemble de conditions qui comprennent des lieux, des opérateurs et des systèmes de mesure différents, ainsi que des mesurage répétés sur le même objet ou des objets similaires [30].

## 5. Exactitude

L'exactitude correspond au degré de concordance entre la valeur de référence ou la valeur considérée comme véritable par convention et la valeur obtenue.

Valeur trouvée =  $x_i$  Vraie

Valeur =  $\mu_T$

Exactitude du résultat =  $x_i - \mu_T$

## 6. Robustesse

La robustesse est la qualité d'une méthode capable de donner des résultats d'une exactitude et d'une précision acceptables dans des conditions diverses. Elle permet d'évaluer dans quelle mesure les résultats obtenus sur des échantillons distincts, théoriquement identiques, prélevés sur le même lot homogène de produit à analyser, subissent l'influence des changements apportés aux conditions opérationnelles ou environnementales, dans la limite des spécifications établies pour la méthode.

### V.2. Différentes approches de la validation analytique

Deux approches statistiques existent pour évaluer les critères de la validation :

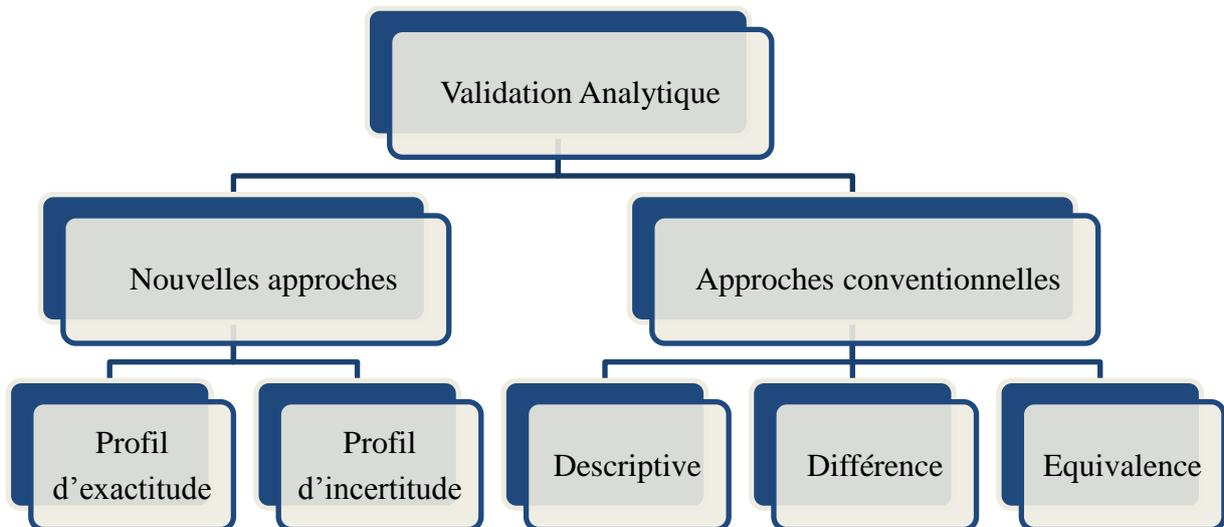


Figure 5 : Les approches de la validation

### V.3. Approche de l'erreur totale

L'approche de l'erreur totale est une démarche harmonisée de validation applicable aux différentes procédures analytiques quantitatives, et ce indépendamment du secteur d'activité. Le but principal de cette approche est non seulement de recadrer les objectifs de la validation en fonction de la finalité de la méthode analytique, de valider telle qu'elle sera utilisée en routine, mais également d'offrir un outil pratique de décision en distinguant notamment les règles de diagnostic et les règles de décision.

En effet, cette démarche repose sur l'utilisation du profil d'exactitude, qui intègre de façon statistiquement correcte dans un seul graphique l'ensemble des éléments essentiels de la validation, à savoir le biais, la fidélité, le risque et les limites de quantifier le plus exactement possible chacune des quantités inconnues que le laboratoire aura à déterminer.

Autrement dit, c'est que la différence entre les résultats rendus ( $X$ ) et la « vraie valeur » inconnue de l'échantillon, qui par ailleurs restera toujours inconnue, soit petite ou du moins inférieure à une limite d'acceptation, c'est-à-dire :

$$-\lambda < x - \mu_T < \lambda \leftrightarrow |x - \mu_T| < \lambda$$

Une bonne procédure analytique peut être qualifiée d'acceptable si la « garantie » ou la probabilité est suffisamment grande que la différence entre chaque valeur mesurée ( $x$ ) d'un échantillon et sa « vraie valeur » soit comprise dans les limites d'acceptation que l'analyste s'est fixée. La réalisation de ceci avec un risque connu peut se traduire par la relation suivante:

$$P(|x - \mu_T| < \lambda) \geq \beta$$

Avec  $\beta$  la proportion de mesures dans les limites d'acceptation, et  $\lambda$  la grandeur définissant les limites d'acceptation fixées a priori en fonction des contraintes du secteur d'activité. Le risque associé d'une procédure s'évalue par la proportion attendue de mesures en dehors des limites d'acceptation.

Les paramètres l'exactitude, fidélité, la linéarité, etc. ne sont plus que des « statistique » ou « éléments de calcul » permettant de contribuer pour chiffrer la garantie. Ils aident à poser un diagnostic, c'est-à-dire nous renseigner sur un point particulier de la performance de la méthode étudiée, comme par exemple la linéarité ou le passage de l'ordonnes par 0. Dès lors ces paramètre ne sont plus considères comme outils de décision mais plutôt outils de diagnostics.

L'outil de décision ou la règle de décision, à la fois pratique et visuelle, repose sur l'intégration du profil d'exactitude dans des limites d'acceptation ( $\mp\lambda$ ), dont l'intérêt a été démontré par la figure ci-dessous. Le profil d'exactitude, construit à partir des intervalles de tolérance représentant les futures mesures attendues, permet donc, de décider de la capacité ou non d'une procédure à fournir des résultats dans les limites d'acceptation.

La zone en grisé l'intervalle de dosage dans lequel la procédure est capable de quantifier avec une exactitude connue et un risque fixe par l'analyste.

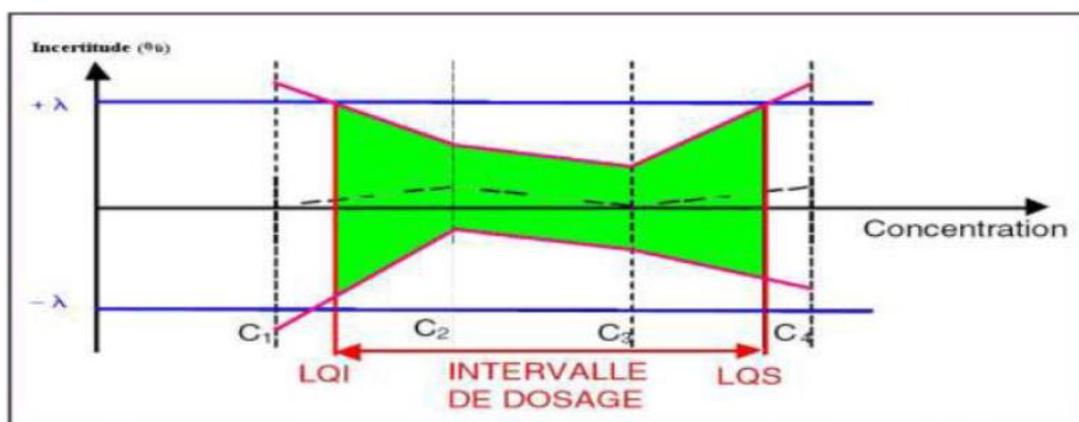


Figure 6 : Profil d'exactitude basée sur l'erreur totale

## VI. Conclusion

Le Thorium fait partie des radionucléides naturels qui entrent dans la composition de la plupart des roches et des sols.

Cet élément peut éventuellement avoir un impact sur la santé et l'environnement. La fabrication et l'utilisation des produits à base des minerais phosphatés tel que le phosphate et les engrais phosphatés peut entraîner une contamination s'il dépasse certaines teneurs ce qui implique la nécessité de le quantifier avec une exactitude.

Dans ce contexte notre travail aura pour objectif de mettre au point d'une méthode d'analyse du Thorium par spectrophotométrie UV-Visible en utilisant la méthodologie des plans d'expériences suivi d'une validation analytique.

### **CHAPITRE III : ETUDE EXPERIMENTALE**

## **I. Introduction**

De nombreuses méthodes ont déjà été développées pour la détermination de Thorium tel que la spectrométrie d'émission atomique à plasma couplé par induction (ICP-AES) et spectrométrie de masse à plasma couplé par induction (ICP-MS) [31]. Cependant, comme ces analyses instrumentales exigent un équipement plutôt coûteux et des coûts de fonctionnement plus élevés, elles offrent une disponibilité limitée. Bien que la spectrométrie alpha ait également été utilisée pour la détermination de cet élément radioactif, elle nécessite un certain nombre d'étapes préliminaires de séparation pour la préparation des échantillons.

Par contre la spectrophotométrie UV-Visible est une méthode alternative relativement facile en raison de sa robustesse et de sa précision acceptables, ainsi à son coût faible.

Donc l'objectif de ce chapitre consiste à la mise au point d'une méthode d'analyse du Thorium dans le phosphate et l'engrais phosphatés par spectrophotométrie UV-Visible en utilisant la méthodologie des plans d'expérience ainsi sa validation par l'approche de l'erreur totale.

## **II. Mise au point d'une méthode d'analyse du Thorium par UV-Visible**

Après la sélection de la méthode d'analyse cette étape permet le développement et l'optimisation des différents paramètres du protocole opératoire pour les adapter à la matrice des échantillons (le phosphate et l'engrais phosphaté) qui seront analysés ainsi l'étude des effets des réactifs et de la matrice sur la méthode afin de minimiser les interférences.

L'arsenazo III : acide 1,8-dihydroxynaphtalène -3,6-disulphonique acide -2,7-bis (azo-2) phénylarsonique est un réactif colorimétrique largement utilisé pour le dosage de certains éléments métalliques. C'est un solide rouge foncé modérément soluble dans l'eau et qui colore celui-ci en rose. Les solutions qu'il forme sont très stables à l'air. Leur coloration dépend de l'élément complexé et du pH du milieu qui peut varier du violet au vert en passant par le bleu. Sa caractéristique principale est son pouvoir à former des complexes chélatés stable avec certains métaux.

Leur stabilité permet la détermination sélective des éléments dans des milieux fortement acides ou dilués même en présence d'autres anions.

Toutes ces caractéristiques permettent de simplifier considérablement les analyses.

Dans beaucoup de cas, il n'est pas nécessaire d'isoler à l'état pur l'élément à doser, la détermination étant faite directement dans une solution obtenue par dissolution acide de l'échantillon à analyser.

Dans le cas particulier du dosage du Thorium dans les matrices phosphatées, les éléments susceptibles d'interférer sont :

- L'uranium
- Le fer
- Le zirconium
- Le fluor

### II.1. Préparation et mesure de la gamme d'étalons : essais d'orientations

- Dans une série de fioles jaugées de 50, préparer la série des témoins, à partir d'une solution de nitrate de Thorium  $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (0- 2,5 -5 -10 -25 - 50  $\mu\text{g}$ )
- Acide chlorhydrique : 4M
- Arsenazo III : 1 ml d'une solution aqueuse à 1g/l
- Mesure à effectuer a 665 nm

Tableau 6: Gamme d'étalonnage, essais d'orientations

	T <sub>0</sub>	T <sub>1</sub>	T <sub>2</sub>	T <sub>3</sub>	T <sub>4</sub>
Masse de Th en $\mu\text{g}$	0	5	10	25	50
Absorbance	0,005	0,007	0,014	0,042	0,085

En reportant ces données sur un graphe on constate une bonne linéarité de 0 à 50  $\mu\text{g}$ .

### II.2. Influence de pH

L'acidité du milieu ayant une grande influence sur le pouvoir de complexation du réactif arsenazo III, nous avons testé dans les conditions précédentes en agissant uniquement sur les quantités d'HCl introduite, l'évolution de la densité optique

Tableau 7: Influence du pH

	HCl (2M)	HCl (4M)	HCl (6M)	HCl (7M)	HCl (8M)
Masse en Th introduite : 0 $\mu\text{g}$	0,004	0,003	0,006	0,005	0,004
Masse en Th introduite : 50 $\mu\text{g}$	0,0852	0,0864	0,0886	0,0877	0,0872

La concentration en acide à retenir est HCl 6M, avec un volume optimal en arsenazo III de 1 ml.

### II.3. Effet de matrice

#### II.3.1. Effet de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> et CaO

Des essais ont été réalisés sur une gamme d'étalons avec différentes concentrations de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> et CaO

Réactifs utilisés :

- H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> : Solution à 30g/l de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> préparée par dilution de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> à 85%.

- $\text{CaCO}_3$  : Solution à 50 g/l de CaO préparée à partir de  $\text{CaCO}_3$  solubilisé par le minimum de HCl (6M).

Les valeurs sont résumées dans le tableau 8:

Tableau 8 : Effet de  $\text{P}_2\text{O}_5$  et CaO

Volume $\text{P}_2\text{O}_5$ -CaO	2,5 ml – 2,5ml	2ml - 2ml	1ml – 1ml
Gamme	Absorbance	Absorbance	Absorbance
T <sub>0</sub>	0,014	0,010	0,004
T <sub>1</sub>	0,018	0,012	0,009
T <sub>2</sub>	0,025	0,018	0,013
T <sub>3</sub>	0,052	0,045	0,038
T <sub>4</sub>	0,094	0,088	0,080

On observe que l'absorbance augmente avec le volume de  $\text{P}_2\text{O}_5$  et CaO donc en comparant les T<sub>0</sub>, le tableau montre qu'à un volume de 1ml, l'effet de la matrice est nul.

### II.3.2.Effet de l'uranium

L'uranium pouvant se trouver dans les phosphates sous forme  $\text{U}^{+4}$  ou  $\text{U}^{+6}$ . Nous savons que l'uranium à l'état (IV) complexe l'arsenazo III mais est sans effet quand il se trouve à l'état (VI). Le problème peut se poser au niveau des échantillons de phosphate dont le degré d'oxydation de l'uranium n'est pas connu et qui risquent d'avoir une grande proportion en uranium IV.

Une oxydation préalable de l'uranium s'avère nécessaire.

- Oxydation de U(IV) en U(VI) :

Parmi les agents susceptibles d'oxyder l'uranium (IV), il ya le fer ferrique ( $\text{Fe}^{3+}$ ). En présence de fer ferrique, l'oxydation de l'uranium(IV) en uranium(VI) est favorisée en milieu acide selon :



Le fer (II) de même que l'uranium U(VI) ne gênent pas par leur présence et ne complexent pas l'arsenazo III, mais le fer (III), de part sa coloration jaune et la formation d'un complexe violet avec l'arsenazo III, gêne dans le dosage. Il est donc nécessaire d'éviter un trop large excès de  $\text{Fe}^{3+}$  et de neutraliser la quantité de fer qui subsiste à l'état +3 après l'oxydation complète de l'uranium (IV). L'acide ascorbique est recommandé comme réducteur du  $\text{Fe}^{3+}$  en  $\text{Fe}^{2+}$  sans pour cela influencer l'uranium (VI).

La présence de  $\text{Fe}^{2+}$  et acide ascorbique en excès peut augmenter la densité optique donc les introduit dans la gamme des témoins permet de supprimer cette anomalie.

### **II.3.3.Effet du zirconium**

Le zirconium donne un complexe coloré avec l'arsenazo III, pour éliminer son effet, on recommande l'ajout d'acide oxalique.

### **II.3.4.Effet du fluor**

Le fluor détruit le complexe Th-arsenazo III et réduit la mesure de sa densité optique. En principe, le fluor est éliminé au cours de la mise en solution de l'échantillon de phosphate par l'attaque acide à chaud mais pour éviter sa présence on le complexe par l'acide borique.

## **III.Optimisation de la méthode par le plan du surface de réponse**

Dans le cadre d'une optimisation de la méthode, nous avons décidé d'exploiter un volet important de notre formation qui est les plans d'expériences dans l'optimisation des facteurs agissant l'absorbance et par conséquent agissant la teneur en Thorium dans les matrices phosphatées : le phosphate et l'engrais phosphatés.

Les plans de la surface de réponse utilisent des modèles polynomiaux du second degré avec plus que deux niveaux d'étude par facteur. Il existe plusieurs types des plans de second degré dont les principaux sont: les plans composites centrés(PCC), les plans de Box-Behnken et les plans de Doehlert.

Notre objectif est d'optimiser les paramètres de la méthode de telle façon à trouver les résultats suivants :

- Le phosphate : teneur en Thorium =  $2 \text{ ppm} < \text{Th} < 8 \text{ ppm}$
- L'engrais phosphatés : teneur en Thorium =  $3 \text{ ppm} < \text{Th} < 6 \text{ ppm}$

Pour atteindre cet objectif nous avons choisi le Plan de Box-Behnken pour sa compatibilité avec les conditions expérimentales de notre étude ainsi que pour ses différents avantages notamment :

- Un nombre raisonnable d'expériences.
- Un réglage facile des différents paramètres.
- La possibilité de séquentialité.

### **III.1. Plan de Box-Behnken**

L'étude a été faite à l'aide d'un logiciel approprié, en tant qu'outil informatique facile à utiliser.

#### ***III.1.1. Domaine expérimental des facteurs***

Nous avons sélectionnés quatre facteurs qui présentent une influence sur la teneur du Thorium dans les matrices phosphatés :

- ✓ Prise d'essai

- ✓ Volume d'arsenazo III
- ✓ Volume d'acide oxalique
- ✓ Temps de complexation

Ces facteurs sont présentés sous forme de tableau avec leurs domaines expérimentaux.

**Tableau 9** : Facteurs fixés et leurs domaines de variation

Facteurs	Unité	Niveau (-1)	Niveau (0)	Niveau (+1)
Prise d'essai	g	1	1,5	2
Volume d'arsenazo III	ml	0,5	1	1,5
Volume d'acide oxalique	ml	1,5	2	2,5
Temps de complexation	min	10	20	30

### **III.1.2. Plan d'expérimentation**

Après la détermination des facteurs qu'on va varier est qui sont fixé en quatre facteurs, nous avons choisi un plan de Box-Behnken avec une matrice de 27 expériences, dont 3 répétitions au centre pour vérifier le modèle et minimiser l'erreur.

Tableau 10: Matrice d'expériences

N°Exp	Prise d'essai	Volume d'arsenazo III	Volume d'acide oxalique	Temps de complexation
1	-1,00000	-1,00000	0,00000	0,00000
2	1,00000	-1,00000	0,00000	0,00000
3	-1,00000	1,00000	0,00000	0,00000
4	1,00000	1,00000	0,00000	0,00000
5	-1,00000	0,00000	-1,00000	0,00000
6	1,00000	0,00000	-1,00000	0,00000
7	-1,00000	0,00000	1,00000	0,00000
8	1,00000	0,00000	1,00000	0,00000
9	-1,00000	0,00000	0,00000	-1,00000
10	1,00000	0,00000	0,00000	-1,00000
11	-1,00000	0,00000	0,00000	1,00000
12	1,00000	0,00000	0,00000	1,00000
13	0,00000	-1,00000	-1,00000	0,00000
14	0,00000	1,00000	-1,00000	0,00000
15	0,00000	-1,00000	1,00000	0,00000
16	0,00000	1,00000	1,00000	0,00000
17	0,00000	-1,00000	0,00000	-1,00000
18	0,00000	1,00000	0,00000	-1,00000
19	0,00000	-1,00000	0,00000	1,00000
20	0,00000	1,00000	0,00000	1,00000
21	0,00000	0,00000	-1,00000	-1,00000
22	0,00000	0,00000	1,00000	-1,00000

23	0,00000	0,00000	-1,00000	1,00000
24	0,00000	0,00000	1,00000	1,00000
25	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000
26	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000
27	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000

La variation des facteurs est présentée dans le plan d'expérience suivant:

Tableau 11: Plan d'expérimentations

N°Exp	Prise d'essai	Volume d'arsenazo III	Volume d'acide oxalique	Temps de complexation
Unité	g	ml	ml	min
1	1,0000	0,5000	2,0000	20,0000
2	2,0000	0,5000	2,0000	20,0000
3	1,0000	1,5000	2,0000	20,0000
4	2,0000	1,5000	2,0000	20,0000
5	1,0000	1,0000	1,5000	20,0000
6	2,0000	1,0000	1,5000	20,0000
7	1,0000	1,0000	2,5000	20,0000
8	2,0000	1,0000	2,5000	20,0000
9	1,0000	1,0000	2,0000	10,0000
10	2,0000	1,0000	2,0000	10,0000
11	1,0000	1,0000	2,0000	30,0000
12	2,0000	1,0000	2,0000	30,0000
13	1,5000	0,5000	1,5000	20,0000
14	1,5000	1,5000	1,5000	20,0000
15	1,5000	0,5000	2,5000	20,0000
16	1,5000	1,5000	2,5000	20,0000
17	1,5000	0,5000	2,0000	10,0000
18	1,5000	1,5000	2,0000	10,0000
19	1,5000	0,5000	2,0000	30,0000
20	1,5000	1,5000	2,0000	30,0000
21	1,5000	1,0000	1,5000	10,0000
22	1,5000	1,0000	2,5000	10,0000
23	1,5000	1,0000	1,5000	30,0000
24	1,5000	1,0000	2,5000	30,0000
25	1,5000	1,0000	2,0000	20,0000
26	1,5000	1,0000	2,0000	20,0000
27	1,5000	1,0000	2,0000	20,0000

### **III.1.3. Résultats des essais**

L'application du plan d'expérimentation sur les deux matrices le phosphate et l'engrais phosphaté donne les résultats suivants:

Tableau 12 : Résultats des essais

Matrice	Phosphate		Engrais phosphatés	
	N°exp	Absorbance	Teneur de Th [ppm]	Absorbance
1	0,043	15,38	0,042	7,69
2	0,055	11,76	0,053	8,33
3	0,053	5,88	0,051	5,88
4	0,053	11,76	0,053	3,13
5	0,051	4,17	0,050	11,76
6	0,065	15,63	0,052	5,88
7	0,059	14,71	0,050	11,76
8	0,060	6,25	0,053	9,38
9	0,051	7,84	0,048	11,76
10	0,060	15,69	0,054	3,13
11	0,049	10,26	0,050	7,84
12	0,063	4,17	0,057	12,50
13	0,055	6,67	0,056	15,69
14	0,056	8,33	0,048	5,13
15	0,058	8,33	0,057	4,17
16	0,050	5,56	0,056	14,81
17	0,056	9,375	0,055	4,17
18	0,046	5,13	0,057	4,17
19	0,061	4,17	0,049	10,26
20	0,053	4,44	0,061	8,33
21	0,056	4,16	0,057	13,33
22	0,048	6,25	0,057	4,17
23	0,056	3,125	0,052	10,26
24	0,048	5,13	0,054	13,33
25	0,060	11,76	0,061	11,76
26	0,058	12,50	0,055	8,33
27	0,058	13,33	0,055	13,33

**III.1.4. Traitement des données**

Nous avons utilisé un plan de Box-Behnken et un modèle polynomial du second degré avec interaction, donc le modèle est le suivant :

$$Y = b_0 + b_1X_1 + b_2X_2 + b_3X_3 + b_4X_4 + b_{12}X_1X_2 + b_{13}X_1X_3 + b_{14}X_1X_4 + b_{23}X_2X_3 + b_{24}X_2X_4 + b_{34}X_3X_4 + b_{11}X_1^2 + b_{22}X_2^2 + b_{33}X_3^2 + b_{44}X_4^2$$

✓ Matrice de phosphate :

Tableau 13 : Coefficients du modèle de phosphate

Coefficients	Valeurs
b <sub>0</sub>	12,530
b <sub>1</sub>	0,585
b <sub>2</sub>	-1,215
b <sub>3</sub>	0,345
b <sub>4</sub>	-1,429
b <sub>1-1</sub>	1,082
b <sub>2-2</sub>	-2,257
b <sub>3-3</sub>	-3,316
b <sub>4-4</sub>	-4,388
b <sub>1-2</sub>	2,375
b <sub>1-3</sub>	-4,980
b <sub>2-3</sub>	-1,108
b <sub>1-4</sub>	-3,485
b <sub>2-4</sub>	1,129
b <sub>3-4</sub>	-0,021

Donc le modèle mathématique est le suivant :

$$Y = 12.530 + 0.585X_1 - 1.215X_2 + 0.345X_3 - 1.429X_4 + 2.375X_1X_2 - 4.980X_1X_3 - 3.485X_1X_4 - 1.108X_2X_3 + 1.129X_2X_4 - 0.021X_3X_4 + 1.082X_1^2 - 2.257X_2^2 - 3.316X_3^2 - 4.388X_4^2$$

✓ Matrice d'engrais phosphatés

Tableau 14 : Coefficients du modèle d'engrais phosphatés

Coefficients	Valeurs
b <sub>0</sub>	11,140
b <sub>1</sub>	-1,195
b <sub>2</sub>	-0,738
b <sub>3</sub>	-0,369
b <sub>4</sub>	1,816
b <sub>1-1</sub>	-1,809
b <sub>2-2</sub>	-2,719
b <sub>3-3</sub>	0,770
b <sub>4-4</sub>	-1,283
b <sub>1-2</sub>	-0,847
b <sub>1-3</sub>	0,875
b <sub>2-3</sub>	5,300
b <sub>1-4</sub>	3,322
b <sub>2-4</sub>	-0,482
b <sub>3-4</sub>	3,058

Le modèle mathématique est le suivant:

$$Y = 11.140 - 1.195X_1 - 0.738X_2 - 0.369X_3 + 1.816X_4 - 0.847X_1X_2 + 0.875X_1X_3 + 3.322X_1X_4 + 5.30X_2X_3 - 0.482X_2X_4 + 3.058X_3X_4 - 1.809X_1^2 - 2.719X_2^2 + 0.77X_3^2 + 1.816X_4^2$$

### III.1.5. Validation du modèle mathématique

Pour la validation d'un modèle mathématique il faut suivre les étapes suivantes:

1. Vérifier la table d'analyse de variance (ANOVA1)
2. Vérifier la table d'analyse de variance (ANOVA2)
3. Vérifier le coefficient de détermination  $R^2$
4. Vérifier le coefficient de détermination  $R^2_{\text{ajusté}}$
5. Etude des résidus

#### a. Table d'analyse de variance

✓ Tableau d'ANOVA pour le phosphate :

Les résultats d'analyse de variance pour le phosphate sont représenté par le tableau suivant:

Tableau 15: Analyse de variance pour le phosphate

Source de variation	Somme des carrés	Degrés de liberté	Carré moyen	Rapport	Signif
Régression	415,1351	14	29,6525	17,0844	< 0,01 ***
Résidus	20,8278	12	1,7356		
Validité	19,5940	10	1,9594	3,1762	26,3
Erreur	1,2338	2	0,6169		
Total	435,9629	26			

A partir du tableau d'ANOVA on peut dire que:

- il existe un effet significatif de l'ensemble des facteurs sur la réponse ( $0.01\% < 5\%$ ), donc le modèle est descriptif
- l'erreur due au modèle est négligeable ( $26.3\% > 5\%$ ) donc le modèle est prédictif

✓ Tableau d'ANOVA pour les engrais phosphatés :

Les résultats d'analyse de variance pour l'engrais phosphatés sont représenté par le tableau suivant:

Tableau 16 : Analyse de variance pour l'engrais phosphatés

Source de variation	Somme des carrés	Degrés de liberté	Carré moyen	Rapport	Signif
Régression	335,0058	14	23,9290	6,1616	0,159 **
Résidus	46,6026	12	3,8835		
Validité	33,5260	10	3,3526	0,5128	80,7
Erreur	13,0766	2	6,5383		
Total	381,6084	26			

A partir du tableau d'ANOVA on peut dire que:

- il existe un effet significatif de l'ensemble des facteurs sur la réponse ( $0,159\% < 5\%$ ), donc le modèle est descriptif

- l'erreur due au modèle est négligeable ( $80,7\% > 5\%$ ) donc le modèle est prédictif

**b. Coefficients de détermination  $R^2$  et  $R^2_{ajusté}$**

✓ Les coefficients de détermination  $R^2$  et  $R^2_{ajusté}$  pour le phosphate

Tableau 17 : Coefficients de détermination pour le phosphate

<b><math>R^2</math></b>	0,952
<b><math>R^2_{ajusté}</math></b>	0,896

$R^2=0,952>0.8$  nous permet de conclure que le modèle postulé explique 95% du phénomène étudié. Alors que le 5% qui reste est dû aux résidus.

$R^2_{ajusté}=0.896>0.7$  nous donne une idée sur la qualité d'ajustement et le choix du modèle.

Donc à partir de  $R^2$  et  $R^2_{ajusté}$  la qualité de notre module est bonne.

✓ Les coefficients de détermination  $R^2$  et  $R^2_{ajusté}$  pour l'engrais phosphatés

Tableau 18 : Coefficient de détermination pour l'engrais phosphatés

<b><math>R^2</math></b>	0,878
<b><math>R^2_{ajusté}</math></b>	0,753

$R^2 = 0,878>0.8$  nous permet de conclure que le modèle postulé explique 88% du phénomène étudié. Alors que le 12% qui reste est dû aux résidus.

$R^2_{ajusté} = 0,753>0.7$  nous donne une idée sur la qualité d'ajustement et le choix du modèle.

Donc à partir de  $R^2$  et  $R^2_{ajusté}$  la qualité de notre module est bonne.

**c. Etude des résidus**

✓ La matrice de phosphate :

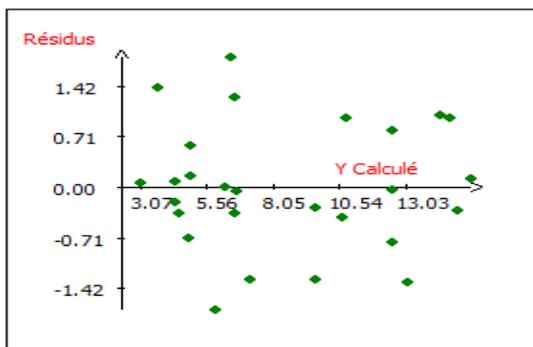


Figure 7 : Graphe de distribution des résidus

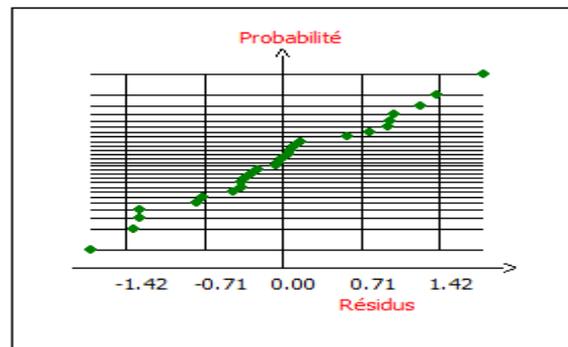


Figure 8 : Graphe de la loi normale

A partir des deux graphes on remarque que les résidus suivent une loi normale avec une distribution aléatoire autour de la droite  $\hat{y}$ .

✓ La matrice d'engrais phosphatés

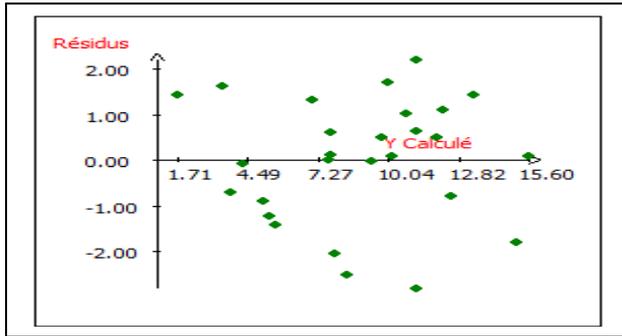


Figure 8 : Graphe de distribution des résidus

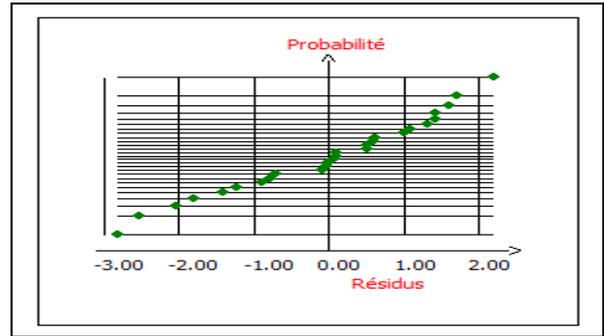


Figure 7 : Graphe de la loi normale

La même chose pour ces deux graphes on remarque que les résidus suivent une loi normale avec une distribution aléatoire autour de la droite  $\hat{y}$ .

### III.1.6. Signification des coefficients du modèle

Pour évaluer la signification de chaque coefficient du modèle il faut appliquer un test de student avec la procédure de tests d'hypothèses.

- ✓ La matrice de phosphate :

Tableau 19: Signification des coefficients pour la matrice de phosphate

Nom	Coefficients	Ecart-Type	t.exp.	Signif. %
$b_0$	12,530	0,76062432	16,47	< 0,01 ***
$b_1$	0,585	0,38031216	1,54	15,0
$b_2$	-1,215	0,38031216	-3,20	0,769 **
$b_3$	0,345	0,38031216	0,91	38,2
$b_4$	-1,429	0,38031216	-3,76	0,273 **
$b_{1-1}$	1,082	0,57046824	1,90	8,2
$b_{2-2}$	-2,257	0,57046824	-3,96	0,190 **
$b_{3-3}$	-3,316	0,57046824	-5,81	< 0,01 ***
$b_{4-4}$	-4,388	0,57046824	-7,69	< 0,01 ***
$b_{1-2}$	2,375	0,65871999	3,61	0,361 **
$b_{1-3}$	-4,980	0,65871999	-7,56	< 0,01 ***
$b_{2-3}$	-1,108	0,65871999	-1,68	11,9
$b_{1-4}$	-3,485	0,65871999	-5,29	0,0191 ***
$b_{2-4}$	1,129	0,65871999	1,71	11,2
$b_{3-4}$	-0,021	0,65871999	-0,03	97,5

D'après le tableau 19: la prise d'essai ( $b_1$ ) et le volume d'acide oxalique ( $b_3$ ) n'ont pas d'effet significatif, par contre le volume d'arsenazo ( $b_2$ ) et le temps de complexation ( $b_4$ ) influencent de façon significative sur la teneur du Thorium. Pour les interactions entre les quatre facteurs, on remarque qu'il y a un effet entre :

La prise d'essai et le volume d'arsenazo ( $b_{1-2}$ ), la prise d'essai et le volume d'acide oxalique ( $b_{1-3}$ ), la prise d'essai et le temps de complexation ( $b_{1-4}$ ).

On remarque aussi qu'il ya un effet pour toutes les interactions quadratiques sauf l'effet de la prise d'essai.

Donc le modèle mathématique est le suivant :

$$Y = 12.530 - 1.215X_2 - 1.429X_4 + 2.375X_1X_2 - 4.980X_1X_3 - 3.485X_1X_4 - 2.257X_2^2 - 3.316X_3^2 - 4.388X_4^2$$

✓ La matrice d'engrais phosphatés

Tableau 20: Signification des coefficients pour la matrice de phosphate

Nom	Coefficients	Ecart-Type	t,exp.	Signif %
$b_0$	11,140	1,1377678	9,79	< 0,01 ***
$b_1$	-1,195	0,56888389	-2,10	5,7
$b_2$	-0,738	0,56888389	-1,30	21,9
$b_3$	-0,369	0,56888389	-0,65	52,9
$b_4$	1,816	0,56888389	3,19	0,775 **
$b_{1-1}$	-1,809	0,85332583	-2,12	5,6
$b_{2-2}$	-2,719	0,85332583	-3,19	0,783 **
$b_{3-3}$	0,770	0,85332583	0,90	38,5
$b_{4-4}$	-1,283	0,85332583	-1,50	15,9
$b_{1-2}$	-0,847	0,9853358	-0,86	40,7
$b_{1-3}$	0,875	0,9853358	0,89	39,2
$b_{2-3}$	5,300	0,9853358	5,38	0,0166 ***
$b_{1-4}$	3,322	0,9853358	3,37	0,555 **
$b_{2-4}$	-0,482	0,9853358	-0,49	63,3
$b_{3-4}$	3,058	0,9853358	3,10	0,914 **

D'après le tableau 20 : la prise d'essai ( $b_1$ ), le volume d'arsenazo ( $b_2$ ) et le volume d'acide oxalique ( $b_3$ ) n'ont pas d'effet significatif, par contre le temps de complexation ( $b_4$ ) influence de façon significative sur la teneur du Thorium. Pour les interactions entre les quatre facteurs, on remarque qu'il y a un effet entre :

Le volume d'arsenazo et le volume d'acide oxalique ( $b_{2-3}$ ), la prise d'essai et le temps de complexation ( $b_{1-4}$ ), le volume d'acide oxalique et le temps de complexation ( $b_{3-4}$ ).

On remarque aussi qu'il n'y a pas d'effet pour toutes les interactions quadratiques sauf l'effet de volume d'arsenazo .

Donc le modèle mathématique est le suivant :

$$Y = 11.140 + 1.816X_4 + 3.322X_1X_4 + 5.30 X_2X_3 + 3.058X_3X_4 - 2.719X_2^2$$

### III.1.7. Paramètres optimaux

Pour répondre à notre objectif qui est d'optimiser les paramètres de la méthode de telle façon à trouver la teneur en Thorium dans la matrice de phosphate entre 2 ppm et 8 ppm et pour la matrice d'engrais phosphaté entre 2 ppm et 6 ppm nous avons utilisé la fonction de désirabilité.

#### ✓ Fonction de désirabilité

La désirabilité représente le degré d'accord entre les objectifs fixés dans le problème et le niveau des réponses modélisées. Elle est basée sur la transformation de toutes les réponses obtenues à partir de différentes échelles de mesure en une échelle identique de désirabilité et sans dimension. Les valeurs des fonctions de désirabilité (D) sont comprises entre 0 et 1. La valeur de 0 est attribuée lorsque les facteurs conduisent à une réponse inacceptable (non désirable) et celle de 1 lorsque la réponse correspond à une satisfaction maximale donnée par les facteurs considérés [10].

Après l'entraînement des données dans la fonction de désirabilité nous avons obtenu les résultats suivants :

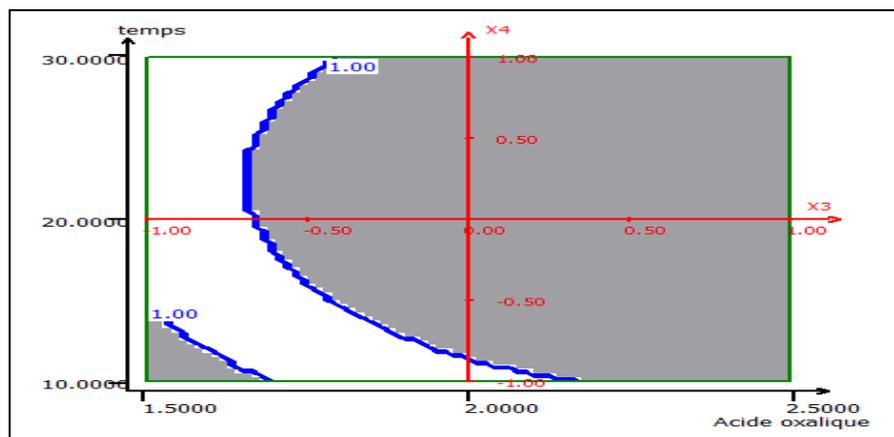


Figure 9 : Surface de réponse de la teneur en Th de la matrice de phosphate en fonction de temps de complexation et volume d'acide oxalique.

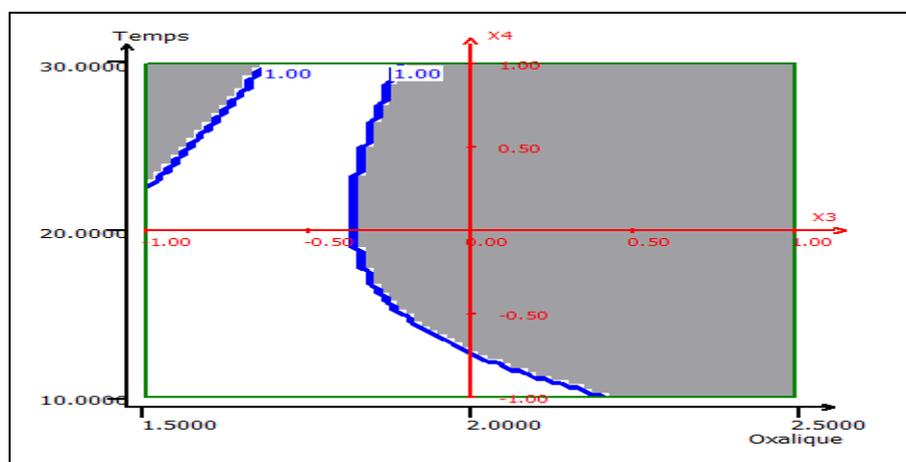


Figure 10 : Surface de réponse de la teneur en Th de la matrice d'engrais en fonction de temps de complexation et volume d'acide oxalique

-La partie grise de la surface de réponse correspond à une désirabilité égale à 0 qui conduit à une réponse inacceptable.

-Par contre si on se déplaçant dans la partie blanche on va livrer la réponse désirée car elle correspond à une désirabilité égale à 1.

✓ **Livable**

- La matrice de phosphate :

Le réglage optimal des facteurs obtenus pour atteindre un teneur en Thorium d'azote entre  $2 < Th < 8$  est :

- Prise d'essai : 1 g
- Volume d'arsenazo : 1 ml
- Temps de complexation : 20 min
- Volume d'acide oxalique : 2 ml

- La matrice d'engrais phosphatés

Le réglage optimal des facteurs obtenus pour atteindre un teneur en Thorium d'azote entre  $3 < Th < 6$  est :

- Prise d'essai : 1,5 g
- Volume d'arsenazo : 1,5 ml
- Temps de complexation : 20 min
- Volume d'acide oxalique : 1,5 ml

## **IV. Rédaction de la méthode d'analyse du Thorium par UV-visible**

### **IV.1. Principe**

- Mise en solution de l'échantillon par attaque chlorhydrique
- En milieu acide, le Thorium forme avec l'arsenazo III un complexe coloré stable et mesurable par spectrophotométrie à une longueur d'onde de 665 nm.

### **IV.2. Domaine d'application**

- Phosphate
- Engrais phosphatés

### **IV.3. Appareillage et réactifs**

- *Appareillage*
  - ✓ Spectrophotométrie réglé à 665 nm.
  - ✓ Balance de précision au 1/10 de mg.

- ✓ Plaque chauffante
- ✓ Matériel et verrerie courante de laboratoire

- **Réactifs**

- ✓ HCl concentré.  $d=1,19$
- ✓ HCl (6M) : dilué au demi l'acide chlorhydrique concentré.
- ✓ Arsenazo III : solution aqueuse à 1g/l
- ✓  $H_3PO_4$  : Solution à 30g/l de  $P_2O_5$  préparée par dilution de  $H_3PO_4$  à 85%.
- ✓  $CaCO_3$  : Solution à 50 g/l de CaO préparée à partir de  $CaCO_3$  solubilisé par le minium de HCl (6M) .
- ✓  $FeCl_3$  : Solution à 1g/l préparée à partir de  $FeCl_3$  mis en solution par HCl concentré.
- ✓ Acide ascorbique : solution à 100g/l préparée au moment de l'emploi
- ✓ Acide borique : Solution à 50g/l préparée au moment de l'emploi
- ✓ Acide Oxalique : Solution à 75g /l

**IV.4. Préparation des échantillons**

- **Prise d'essai**

Peser 1.5g d'engrais phosphatés ou 1g de phosphate finement broyé et séché à 105 °C pendant 2 heures.

- **Attaque**

Introduire la prise d'essai dans un bécher de 250 ml, ajouter 25 ml d'HCl concentré , couvrir d'un verre de montre et chauffer sur plaque chauffante pendant une quinzaine de minutes . Laisser refroidir, rajouter 20 ml HCl (6M) et continuer l'attaque pendant 15min (attention à la mise à sec, risque de projection si la plaque chauffante est trop chaude). Après refroidissement transvaser dans une fiole jaugée de 100 ml et compléter au trait de jauge avec de l'eau distillée. Homogénéiser, filtrer sur papier filtre plissé et recueillir le filtrat clair pour analyse.

**IV.5. Mesure**

- **Préparation des étalons :**

- Solution-mère de Thorium à 100 mg/l : Peser à 0,5 mg près, exactement 0,119g de nitrate de Thorium hydrate  $Th(NO_3)_4 \cdot 4H_2O$  et solubiliser dans une fiole jaugée de 500 ml : SM0
- Solution-fille de Thorium à 5 mg/l de Th
- Dans une série de fioles jaugées de 50 ml introduire les volumes en ml des réactifs indiqués sur le tableau suivant :

Tableau 21: gamme d'étalonnage

Témoins	T <sub>0</sub>	T <sub>1</sub>	T <sub>2</sub>	T <sub>3</sub>	T <sub>4</sub>	T <sub>5</sub>
Solution SM1	0	0,5	1	2	5	10
Solution de P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1	1	1	1	1	1
Solution de CaO	1	1	1	1	1	1
Solution de Fe <sup>3+</sup>	1	1	1	1	1	1
Masse Th en µg	0	2,5	5	10	25	50

- **Formation de complexe Th-Arsenazo**

Prendre une prise d'essai de 10 ml du filtrat à l'aide d'une pipette de précision, l'introduire dans une fiole jaugée de 50 ml et ajouter à l'aide des pipette graduées au 1/10 de ml, dans les témoins et échantillons :

- 2 ml de la solution d'acide ascorbique
- 3 ml de la solution d'acide borique
- 2 ml de la solution d'acide oxalique pour le phosphate ou 1.5 ml pour l'engrais phosphaté
- 25 ml de HCl (6M)

Compléter au trait de jauge avec de l'eau distillé. Puis ajouter 1 ml pour le phosphate ou 1.5 ml pour l'engrais phosphatés de la solution d'arsenazo III et laisser pendant 20 min.

**Passage à l'appareil**

Mesurer l'absorbance à la spectrophotométrie après avoir effectué le réglage suivant :

- 1- Mettre la spectrophotométrie sous tension
- 2- Attendre 15 min pour que l'appareil se stabilise
- 3- Caler le monochromateur sur la longueur d'onde de 605nm
- 4- Régler le zéro absorbance avec de l'eau distillée

- **Calcul**

Tracer la droite d'étalonnage, en déduire la masse et calculer la teneur en Th des échantillons à analyser, suivant l'expression :

$$\text{Th(ppm)} = \frac{(m - m_0)}{E} * \frac{V_0}{V_1}$$

m : Masse de Thorium dans la prise d'essai en µg

m<sub>0</sub> : Masse de Thorium dans l'essai à blanc en µg

E : Masse de la prise d'essai en grammes

V<sub>0</sub> : Volume d'enfiolage de la prise d'essai (100 ml), en ml

V<sub>1</sub> : Volume de la prise aliquote en ml

## V. Validation de la méthode

L'étape de validation intervient après le développement d'une nouvelle procédure d'analyse. En effet si un laboratoire effectue des analyses, naturellement c'est dans le but d'obtenir des résultats qui seront utiles pour une prise de décision. Il faut donc que ces résultats soient valides et reflètent réellement l'état et la qualité du système analysé. Ceci fait apparaître clairement le lien étroit existant entre la qualité d'une analyse et la validation de la méthode qui permet de la faire. D'ailleurs tous les référentiels suivis par les laboratoires affirment que « toute méthode doit être validée avant d'être utilisée ».

### V.1. Etapes du concept de l'erreur totale

Le domaine d'application pour valider cette méthode est défini par les points suivants :

- ✓ Matrice d'analyse : le phosphate dont les composantes sont inconnues
- ✓ L'intervalle de dosage dans lequel la linéarité est vérifiée est bien déterminé (2,5-50)  $\mu\text{g}$
- ✓ Les limites d'acceptation sont fixées à  $\pm 10\%$
- ✓ la proportion  $\beta$  est fixée à 80% [4].

#### V.1.1. Spécificité et interférences

Avant la préparation des deux gammes standard d'étalonnage et standard de validation il faut vérifier la spécificité.

Elle est estimée par la méthode des ajouts dosés. On observe un décalage systématique entre la masse retrouvée et la masse introduit (effet additif et effet multiplicatif) donc la méthode non spécifique.

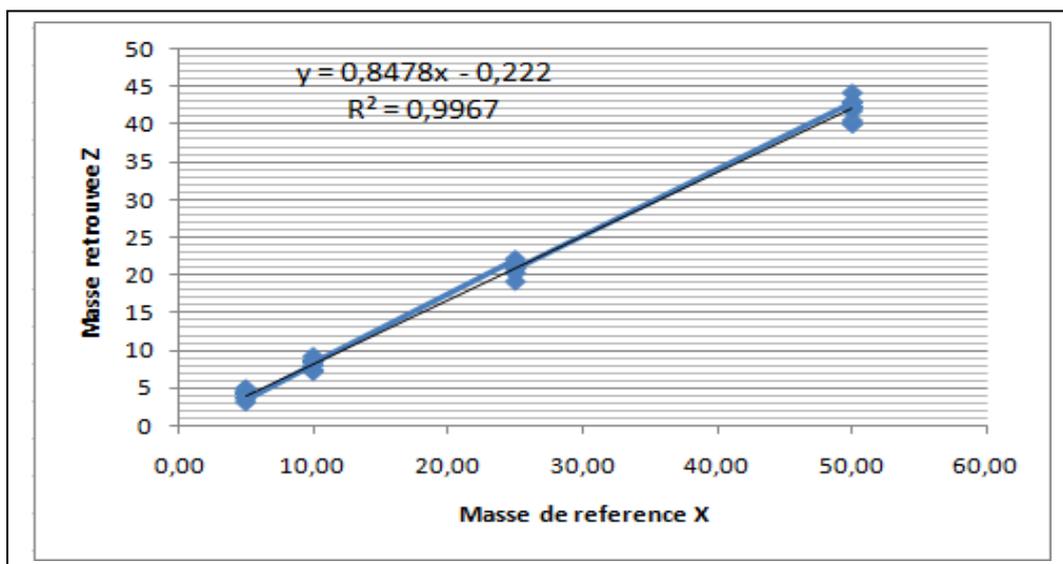


Figure 11 : Représentation graphique de la masse introduite en fonction de la masse retrouvée

### V.1.2. Gammes standard d'étalonnage, standard de validation

Standard d'étalonnage : les solutions de standard d'étalonnage ont été analysées pendant trois jours différents ( $p=3$ ), avec des niveaux de masse ( $m=4$ ), chaque niveau étant répété deux fois ( $n=2$ ), les masses introduits sont exprimer en  $\mu\text{g}$ . On prépare 4 masses réparties sur l'intervalle d'étude avec 2 essais par niveau. D'après l'analyse on a trouvé les résultats suivants :

Tableau 22 : Gamme de standard d'étalonnage

Niveau	Masse ( $\mu\text{g}$ )	Absorbance		
		Série n°1	Série n°2	Série n°3
1	5,00	0,006	0,006	0,008
	5,00	0,006	0,006	0,006
2	10,00	0,013	0,013	0,014
	10,00	0,014	0,013	0,014
3	25,00	0,038	0,036	0,04
	25,00	0,039	0,036	0,037
4	50,00	0,082	0,08	0,083
	50,00	0,08	0,078	0,077

Standard de validation : les solutions de standard de validation ont été analysées pendant trois jours différents ( $p=3$ ), avec des niveaux de masse ( $m=4$ ), chaque niveau étant répété trois fois ( $n=3$ ), les masses introduits sont exprimer en  $\mu\text{g}$ . Puisque les composantes de la matrice sont inconnues on propose la méthode des ajouts dosés. On prépare 4 masses réparties sur l'intervalle d'étude avec 3 essais par niveau (dopé par la solution étalon) plus le blanc qui comporte l'échantillon seul (sans ajout). D'après l'analyse on a trouvé les résultats suivants :

Tableau 23: Gamme de standard de validation

Niveau	Masse ( $\mu\text{g}$ )	Absorbance		
		Série n°1	Série n°2	Série n°3
0	0	0,007	0,008	0,001
	0	0,007	0,006	0,008
	0	0,007	0,007	0,009
1	5,00	0,015	0,015	0,015
	5,00	0,013	0,013	0,016
	5,00	0,014	0,014	0,015
2	10,00	0,021	0,022	0,024
	10,00	0,019	0,018	0,023
	10,00	0,019	0,02	0,023
3	25,00	0,044	0,043	0,043
	25,00	0,039	0,041	0,043
	25,00	0,042	0,042	0,043

4	50,00	0,079	0,08	0,079
	50,00	0,074	0,072	0,078
	50,00	0,077	0,076	0,078

### V.1.3. Fonction de réponse

En utilisant les données de la gamme des standards d'étalonnage pour générer différents modèles de calibration afin de choisir le plus adéquat. Le tableau suivant regroupe les résultats statistiques des modèles générés.

Tableau 24 : Résultats statistiques obtenus au près de chaque model généré

Modèle	séries	a <sub>1</sub>	a <sub>0</sub>	a <sub>2</sub>	R <sup>2</sup> (%)	R <sup>2</sup> <sub>aj</sub> (%)	p-value pente
linéaire Simple	1	0,001673	-0,002903		99,94	99,93	0,000
	2	0,001629	-0,003143		99,85	99,82	0,000
	3	0,001632	-0,00184		99,60	99,53	0,000
linéaire passant par l'origine	1	0,00164			100	100	0,000
	2	0,0016			100	100	0,000
	3	0,00166			100	100	0,000
linéaire quadratique	1	0,001578	-0,00214	0,000002	99,95	99,93	0,000
	2	0,001354	-0,000948	0,000005	99,97	99,96	0,000
	3	0,001523	-0,00097	0,000002	99,62	99,46	0,001
linéaire avec transformation racine carré	1	0,042943	-0,01894		99,96	99,95	0,000
	2	0,042136	-0,01845		99,94	99,93	0,000
	3	0,04146	-0,0109		99,64	99,58	0,000
linéaire avec transformation logarithmique	1	1,1322	-3,007		99,93	99,92	0,000
	2	1,11837	-3,0044		99,99	99,99	0,000
	3	1,0678	-2,9116		99,31	99,19	0,000

Les résultats obtenus après prédiction pour le modèle linéaire Simple :

Tableau 25: Résultats des masses retrouvées par prédiction inverse

Niveau	Masse (µg)	Masse retrouvées (µg)		
		Série n°1	Série n°2	Série n°3
0	0	5,9177	6,8421	7,2545
	0	5,9177	5,6140	6,0288
	0	5,9177	6,2281	6,6417
1	5	10,6982	11,1404	10,3189
	5	9,5030	9,9123	10,9318
	5	10,1006	10,5263	10,3189
2	10	14,2835	15,4386	15,8349
	10	13,0884	12,9825	15,2220
	10	13,0884	14,2105	15,2220
3	25	28,0274	28,3333	27,4797

	25	25,0396	27,1053	27,4797
	25	26,8323	27,7193	27,4797
4	50	48,9421	51,0526	49,5435
	50	45,9543	46,1404	48,9306
	50	47,7470	48,5965	48,9306

Après la prédiction en soustraire le blanc (échantillon seul) de la concentration prédite (échantillon + étalon).

Les résultats obtenus après la soustraction

Tableau 26: Résultats des masses retrouvées après la soustraction du blanc

niveau	Masse (µg)	Masse retrouvées (µg)		
		Série n°1	Série n°2	Série n°3
1	5	4,7805	4,2982	3,0644
	5	3,5854	4,2982	4,9031
	5	4,1829	4,2982	3,6773
2	10	8,3659	8,5965	8,5804
	10	7,1707	7,3684	9,1932
	10	7,1707	7,9825	8,5804
3	25	22,1098	21,4912	20,2251
	25	19,1220	21,4912	21,4509
	25	20,9146	21,4912	20,8380
4	50	43,0244	44,2105	42,2889
	50	40,0366	40,5263	42,9018
	50	41,8293	42,3684	42,2889

#### V.1.4. Calcul de la justesse

La justesse fournit une indication sur les erreurs systématiques de la procédure analytique.

Tableau 27: Calcul de la justesse

Niveau	Masse introduite (µg)	Masse retrouvée (µg)	Biais absolu (µg)	Biais (%)	Recouvrement (%)
1	5	4,12	-0,88	-17,58	82,42
2	10	8,11	-1,89	-18,88	81,12
3	25	21,01	-3,99	-15,94	84,06
4	50	42,16	-7,84	-15,67	84,33

On observe un effet de matrice qui entraîne une sous-estimation de la masse donc il faut introduire un facteur de correction sur les masses retrouvées pour le corriger en se basant sur la courbe de la masse introduite en fonction de la masse retrouvée.

Tableau 28: Calcul de la justesse après l'introduction du facteur de correction

Niveau	Masse introduite ( $\mu\text{g}$ )	Masse retrouvée ( $\mu\text{g}$ )	Biais absolu ( $\mu\text{g}$ )	Biais (%)	Recouvrement (%)
1	5	4,86	-0,14	-2,79	97,21
2	10	9,57	-0,43	-4,32	95,68
3	25	24,79	-0,21	-0,85	99,15
4	50	49,73	-0,27	-0,53	99,47

Nous constatons que le biais relatif de chaque niveau est inclus dans les limites d'acceptations, donc la méthode est juste.

### V.1.5. Calcul de la fidélité

Tableau 29: Calcul de la fidélité et les CV de répétabilité, fidélité intermédiaire

Niveau	Masse introduite ( $\mu\text{g}$ )	Masse retrouvée ( $\mu\text{g}$ )	Répétabilité		Fidélité	
			$S_r$ ( $\mu\text{g}$ )	$CV_r$ (%)	$S_{FI}$ ( $\mu\text{g}$ )	$CV_{FI}$ (%)
1	5	4,86	0,6412	13,1921	0,6412	13,1921
2	10	9,57	0,5711	5,9683	0,7742	8,0914
3	25	24,79	0,9376	3,7824	0,9376	3,7824
4	50	49,73	1,3881	2,7910	1,3881	2,7910

Nous observons que le coefficient de la variation de la fidélité intermédiaire de tous les niveaux est inférieur aux limites d'acceptation sauf le premier niveau, donc la méthode est fidèle à l'exclusion du premier niveau.

### V.1.6. Calcul des intervalles de tolérance

Tableau 30: Critères d'établissement du profil d'exactitude

Niveau	Masse introduite ( $\mu\text{g}$ )	Biais (%)	$CV_{FI}$ (%)	LTI	LTS	LAI	LAS
1	5,00	-2,790	13,1921	-4,5918	-0,9791	-10	10
2	10,00	-4,320	8,0913	-5,5011	-3,1312	-10	10
3	25,00	-0,850	3,7824	-1,3676	-0,3318	-10	10
4	50,00	-0,530	2,7909	-0,9155	-0,1511	-10	10

Nous observons que les intervalles de tolérances sont inclus dans les limites d'acceptation, donc la méthode est exacte.

### V.1.7. Profil d'exactitude

La figure 12 représente le profil d'erreur totale pour  $\beta=80\%$  et  $\lambda=\pm 10\%$ .

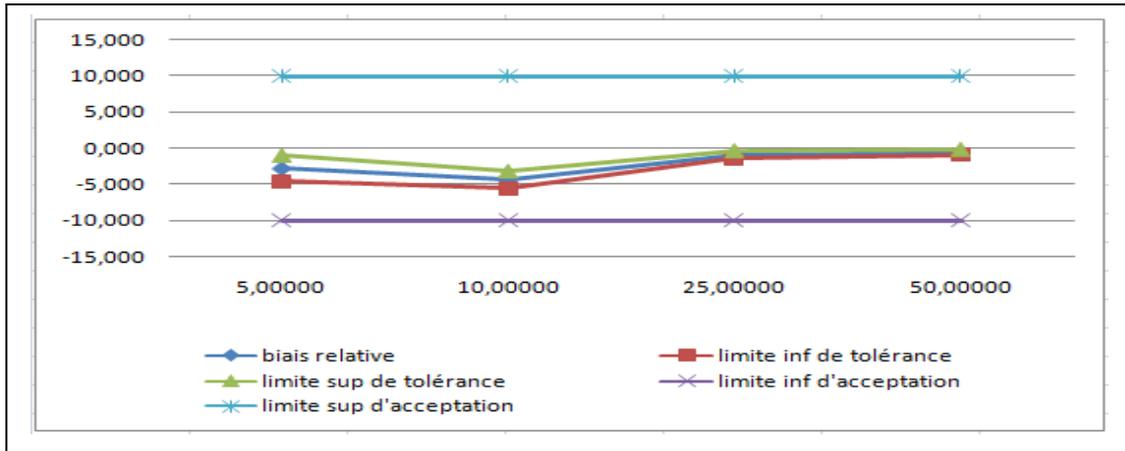


Figure 12 : Profil d'erreur totale par la fonction droite linéaire à  $\beta=80\%$  et  $\lambda=\pm 10\%$

Nous constatons qu'au niveau de confiance  $\beta=80\%$  l'intervalle de tolérance est inclus dans les limites d'acceptation  $[-10\%,10\%]$ , donc la méthode peut être considérée comme exacte (valable).

#### V.1.8. Limite de quantification

Selon la norme XP-T90 le calcul des limites de quantification et de détection est établi comme suit :

$$XLQ = \frac{10 \times Sa_0}{a_1} = 4,9417$$

$$XLD = \frac{10 \times Sa_0}{a_1} = 1,4825$$

D'après le profil et le calcul de la limite de quantification on peut conclure que la méthode de dosage de Thorium est valide dans le domaine de validité entre (5-50)  $\mu\text{g}$ ; vu que les intervalles de tolérance sont compris dans l'intervalle d'acceptabilité fixé à 10% pour une proportion  $\beta=80\%$ . Donc on peut conclure que la méthode est capable de fournir des résultats acceptables.

#### V.1.9. Génération de profil d'exactitude par la fonction de réponse transformation racine carré, quadratique et linéaire passe par l'origine

Par le même principe adopté pour la fonction de réponse droite linéaire on va calculer les paramètres de la régression linéaire après transformation mathématique des concentrations et des réponses, par les mêmes étapes d'approche de l'erreur totale déjà mentionné, les figures suivantes montrent le profil d'exactitude après transformation racine carré, quadratique et linéaire passant par l'origine.

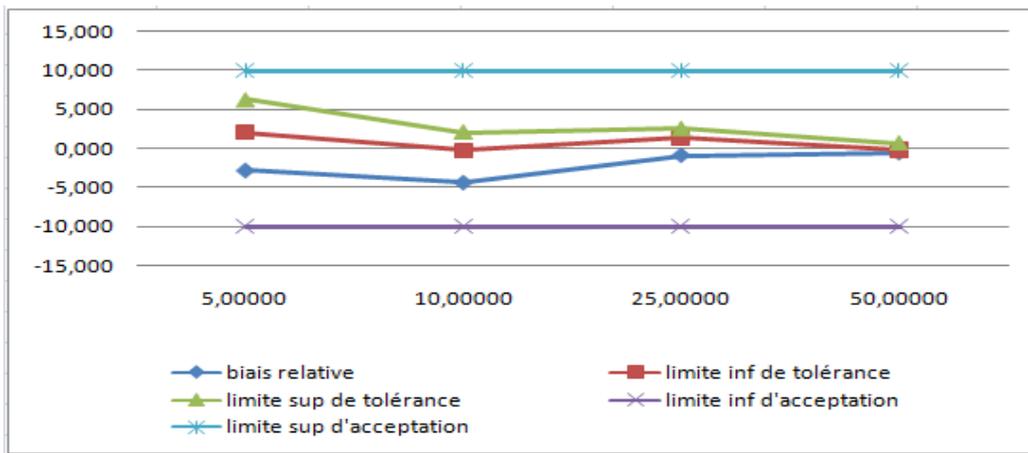


Figure 13 : Profil d'erreur totale par la fonction de réponse racine carré

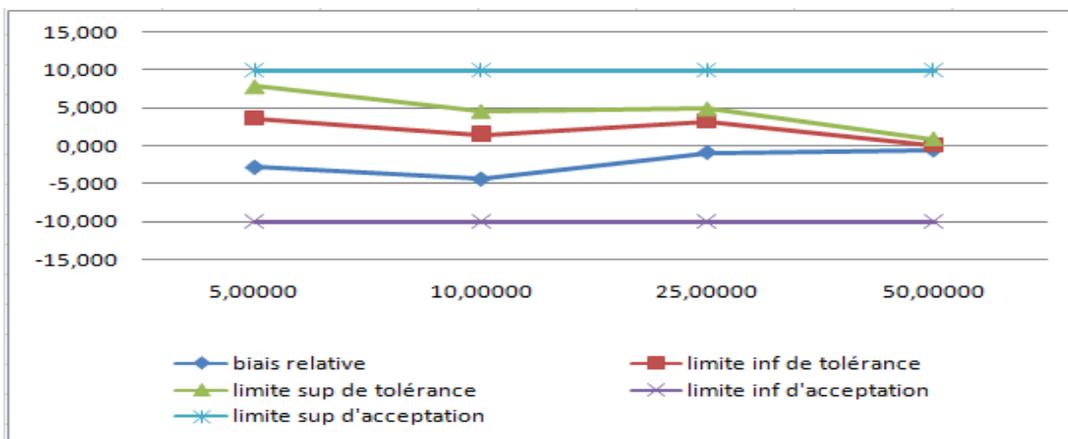


Figure 14: Profil d'erreur totale par la fonction de réponse quadratique

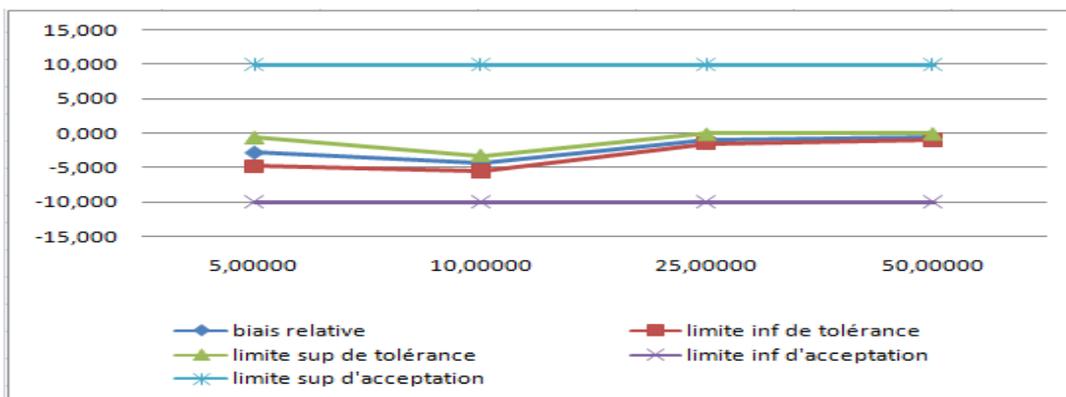


Figure 15 : Profil d'erreur totale par la fonction linéaire passant par l'origine

## **VI. Conclusion**

La méthode d'analyse du Thorium mise au point, a pour principe la complexation du Thorium avec l'arsenazo III et passage au spectrophotomètre à 665 nm.

On a étudié les effets des réactifs et de la matrice sur la méthode afin de minimiser les interférences.

L'étude d'optimisation a permis grâce au plan Box-Behnken de donner les modèles mathématiques qui expliquent le phénomène étudié, permettant ainsi grâce à la fonction de Désirabilité de trouver la région du domaine d'étude ou la teneur de Thorium dans le phosphate comprise entre 2 ppm et 8 ppm ainsi pour les engrais phosphatées comprise entre 2 ppm et 6 ppm.

Pour la validation nous avons utilisé la méthodologie de l'erreur totale. D'après les résultats obtenus suite à la vérification statistique des critères de validation : linéarité, justesse, fidélité et profil d'exactitude des fonctions de réponse avec la transformation racine carrée, quadratique et linéaire passant par l'origine ainsi la linéaire simple, on peut déduire que cette méthode analytique est valide selon cette approche et applicable pour l'analyse en routine au sein du laboratoire interne.

## CONCLUSION GENERALE

Quel que soit l'écosystème (terrestre, aquatique marin ou d'eau douce) ou le compartiment (liquide, solide minéral ou organique, végétal, animal, denrée) de la biosphère soumis à analyse, la présence dans chacun d'entre eux de radionucléides d'origine naturelle, constitue une de leur caractéristique intrinsèque.

Ces radionucléides ont des impacts sur la santé et l'environnement s'ils dépassent certaines teneurs ainsi ces éléments sont relativement présents dans les minerais phosphatés telles que le phosphate et les engrais phosphatés, chose qui impose de les quantifier avec une exactitude

Dans ce contexte une méthode d'analyse du Thorium dans les matrices phosphatées (le phosphate et l'engrais phosphatés) par spectrophotométrie UV-visible a été mise au point et validée.

Pour la mise point de la méthode, nous avons étudié les effets des réactifs et de la matrice sur la méthode afin de minimiser les interférences. Nous avons utilisé la méthodologie des plans d'expériences qui a permis grâce au plan Box-Behnken de donner des modèles mathématiques qui expliquent le phénomène étudié, permettant ainsi grâce à la fonction désirabilité de trouver la région du domaine d'étude ou la teneur du Thorium dans les exigences fixées.

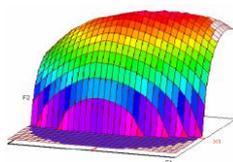
Pour la validation analytique, les résultats obtenus montrent que les différents critères de la validation ont été acceptables ce qui a permis de prendre la décision que la méthode d'analyse du Thorium est validée et nous pourrions garantir que 80% des futures mesures fournies par celle-ci seront comprises dans les limites d'acceptation fixées à 10%.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUE

- [1] Harmsen, K, et F.A.M, Dehaan ,Occurrence and Behavior of Uranium and Thorium in Soil and Water . Neth. J. Agric. Sci., 28(1980), 40p.
- [2] EPA , Understanding variation in partition Coefficient, K<sub>d</sub>, values - Volume II: Review of geochemistry and available K<sub>d</sub> values for cadmium, cesium, chromium, lead, plutonium, radon, strontium, Thorium, tritium(3H), and uranium. EPA 402-R-99-004B (1999), 341p.
- [3] Mernagh, T. P, et Y. Miezitis , A review of the geochemical processes controlling the distribution of Thorium in the earth's crust and Australi's Thorium resources. G. A. r. (2008), 48p.
- [4] Ahmed, H, S. Young et G. Shaw, Solubility and mobility of Thorium and uranium in soils: the effect of soil properties on Th and U concentrations in soil solution, Geophysical Research Abstract. EGU. (2012), 14p.
- [5] Gascoyne, M , Geochemistry of the actinides and their daughters. Clarendon Press. (1992), 34p.
- [6] Sheppard, S. C., et W. G. Evenden ,Critical Compilation and Review of Plant-Soil Concentration Ratios for Uranium, Thorium and Lead . J. Environ. Radioact., 8(3)(1988), 255p.
- [7] Frindik O et Vollmer S, Particle-size dependent distribution of Thorium and uranium isotopes in soil. J Environ qual, 241 (2)(1999), 291p.
- [8] Olofsson, U., et B. Allard, Complexes of actinides with naturally occurring organic Substances. SKBF/KBS Teknisk Rapport 83-09 (1983), 34 p.
- [9] IRSN , Fiche radionucléide , Thorium 232 et environnement, (2002).
- [10] Torstenfelt, B, Migration of the Actinides Thorium, Protoactinium, Uranium, Neptunium, Plutonium and Americium in Clay. Radiochimica Acta, 39 (1986), 105p.
- [11] Syed, H. S, Comparison studies adsorption of Thorium and uranium on pure clay minerals and local Malaysian soil sediments. J. Radioanal. Nucl. Chem., 241(1999), 11p.
- [12] Syed, H. S, Extrapolation studies on adsorption of Thorium and uranium at different solution compositions on soil sediments . J. Radioanal. Nucl. Chem., 237(1-2)(1998), 125p.
- [13] Harmsen, K., et F. A. M. Dehaan, Occurrence and Behavior of Uranium and Thorium in Soil and Water. Neth. J. Agric. Sci., 28(1)(1980), 40p.
- [14] Zhang, L., M. Chen, W. F. Yang, N. Xing, Y. P. Li, Y. S. Qiu et Y. P. Huang, Sizefractionated Thorium isotopes (Th-228, Th-230, Th-232) in surface waters in the Jiulong River estuary, China . J. Environ. Radioact., 78(2)(2005), 199p.

- [15] Geckeis H, Klenze R et Kim JI , Solid-water interactions of actinides and homologues: sorption onto mineral surfaces. *Radiochim Acta* , 87(1999), 13p.
- [16] Greenberg, R. R., et H. M. Kingston , Simultaneous Determination of 12 Trace-Elements in Estuarine and Sea-Water Using Preirradiation Chromatography. *Journal of Radioanalytical Chemistry*, 71(1-2)(1982), 147p.
- [17] Petterson HBL, Hancock G, Johnston A et Murray AS , Uptake of uranium and Thorium series radionuclides by the Waterlily. *J Environ Radioactiv*, 19(1993), 85p.
- [18] Hyde, E. K, The radiochemistry of Thorium. *N. A. o. S.-N. R*, 70 (1960)
- [19] Hannachi Dhouha & Mathlouthi Nadia , Dosage de l'Aluminium par SAA-F et de l'Uranium et du Thorium par Spectrométrie Alpha dans le Sable Noir. Diplôme Universitaire de Technologie en Filière Chimie Fine, Tunis (2008).
- [20] Fiche Thorium, Les éléments chimiques par Stephane Pereck , (2009).
- [21] P. Bérard, B. Le Guen, M.L. Perrin, E. Gaillard-Lecanu, V. Chambrette, Fiche radionucléide Thorium 232 et ses descendants à l'équilibre. J. Bernot (DPHD).
- [22] Krifi Anouar , Validation de Protocole de Dosage Analytique de l'Uranium et de Thorium dans un échantillon de sol. Diplôme National d'Ingénieur en Filière Chimie Industrielle (2007)
- [23] Circulaire direction générale de la santé n°94-443 du 30/09/94 relative aux risques liés à l'utilisation du Thorium
- [24] Fadil, M., Farah, A., Ihssane, B., Haloui, T., Rachiq, S, Optimization of parameters influencing the hydrodistillation of *Rosmarinus officinalis* L. by response surface methodology. *J. Mater. Environ. Sci*, 6 (8) (2015), 2346p.
- [25] Rabier, F , Modélisation par la méthode des plans d'expériences du comportement dynamique d'un module IGBT utilisé en traction ferroviaire. Thèse de Doctorat en Génie Mécanique. Ecole doctorale matériaux (2007).
- [26] Goupy, J., Creighton, L, Introduction aux plans d'expériences. Edition : DUNOD. paris, (2001), 12p.
- [27] Goupy, J, Les Plans d'expériences. Edition : Revue MODULAD, (2006).
- [28] Max FEINBERG, Validation interne des méthodes d'analyse, techniques d'ingénieurs. (2010)
- [29] Guide CITAC/EURACHEM, Guide pour la qualité en chimie analytique, édition ( 2002)
- [30] Métrologie et chimométrie , validation intra-laboratoire des méthodes d'analyse ICH. VIM (2008).

[31] Holmes,L, Determination of Thorium by ICP-MS and ICP-OES. Radiat Prot Dosimetry,97(2)(2001) ,117p.



## Master ST CAC Ageq

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

**Nom et prénom : SAIF Amal**

**Année Universitaire : 2017/2018**

**Titre: Mise au point et validation d'une méthode d'analyse du Thorium dans les matrices phosphatées**

### Résumé

Une méthode d'analyse du Thorium dans les matrices phosphatées, telles que le phosphate et l'engrais phosphaté par spectrophotomètre a été mise au point et validée.

En milieu acide l'arsenazo III se forme un complexe stable avec le Thorium. Sélectif, il permet de doser le Thorium directement dans la solution d'attaque sans étape supplémentaire de séparation.

L'optimisation de la formation du complexe Thorium-arsenazo III formé a été réalisée à l'aide de la méthodologie des plans d'expériences en étudiant plusieurs paramètres tels que la concentration en réactif, la prise d'essai, la durée du complexe formé et la concentration en Thorium (courbe d'étalonnage) ...

La deuxième partie dans ce travail est consacrée à la validation analytique en utilisant une approche récemment développée intitulée profil d'exactitude qui consiste à associer les deux éléments fondamentaux de la validation telle que la justesse et la fidélité au résultat final d'une mesure, et par conséquent de tenir compte de l'erreur totale de mesure (erreur systématique + erreur aléatoire).

L'introduction de la notion de limite d'acceptation à travers l'estimation de l'intervalle de tolérance d'espérance par niveau de concentration, nous permet de construire un outil de décision basé sur le risque associé à la méthode, fournissant la garantie aux futures analyses des échantillons inconnus.

**Mots clés: Thorium, Spectrophotométrie, Mise au point, Plans d'expériences, Validation analytique.**