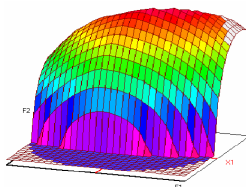


Année Universitaire : 2011-2012



**Master Sciences et Techniques CAC Agiq**  
**Chimiométrie et Analyse Chimique : Application à la gestion industrielle de la qualité**

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

**Titre :**  
**Validation de la méthode du dosage de cru par**  
**spectrométrie fluorescence X et par analyseur gamma**

**Présenté par:**

**LASLAMI SANAA**

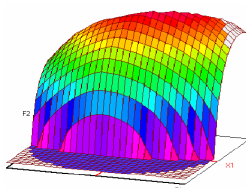
**Encadré par:**

- OURROU ISMAIL /ciments du Maroc
- EL HADRAMI EL MESTAFA / FST Fès

**Soutenu Le 19 Juin 2012 devant le jury composé de:**

- M<sup>r</sup>. A. LHASSANI
- M<sup>r</sup>. B. IHSANNE
- M<sup>r</sup>. F. KHALIL
- M<sup>r</sup>. E. M. EL HADRAMI

**Stage effectué à : Ciments du Maroc**



## Master ST CAC Agiq

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

Nom et prénom: LASLAMI SANAA

Année Universitaire : 2011/2012

Titre: validation de la méthode du dosage de cru par spectrométrie fluorescence X

Validation du dosage de cru par analyseur gamma

### Résumé

Le principe de la validation des procédures analytiques quantitatives est, aujourd'hui largement, répondu dans tous les domaines d'activité où des mesures sont réalisées. La validation est fondée sur une analyse statistique basée sur un certain nombre de critères aboutissant à des méthodes analytiques permettant de donner des résultats fiables.

L'objectif de ce travail réalisé au laboratoire de ciments du Maroc ; usine de Safi est la validation du dosage de cru par spectrométrie fluorescence X et par analyseur gamma par comparaison avec la spectrométrie fluorescence X. Ce travail ma permit d'évaluer plusieurs critères de validation telles que la linéarité, la fidélité, la justesse, la limite de détection et de quantification aussi bien d'appliquer des tests statistiques.

Finalement, on a pu conclure que le dosage du cru par les deux méthodes correspond à l'utilisation pour laquelle il est proposé.

Mots clés: validation, cru, test statistique, analyseur gamma, spectrométrie fluorescence X

## SOMMAIRE

|                                                |   |
|------------------------------------------------|---|
| Introduction.....                              | 1 |
| Chapitre I :Présentation de l'entreprise ..... | 2 |
| I. Présentation de l'entreprise :.....         | 3 |
| 1. Groupe italcementi :.....                   | 3 |
| 2. Ciment du Maroc :.....                      | 3 |
| 3. Cimenterie de Safi : .....                  | 3 |

|                                                                                  |    |
|----------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>II. Présentation du service qualité carrière environnement :</b>              | 3  |
| <b>Chapitre II:Processus de fabrication du ciment</b>                            | 7  |
| <b>I. Préparation de la matière première :</b>                                   | 8  |
| 1. <i>Extraction :</i>                                                           | 8  |
| 2. <i>Concassage :</i>                                                           | 8  |
| 3. <i>Le stockage et la pré homogénéisation :</i>                                | 8  |
| <b>II. Préparation de cru :</b>                                                  | 9  |
| 1. <i>Ajout cru :</i>                                                            | 9  |
| 2. <i>Broyeur à cru</i>                                                          | 9  |
| <b>III. Production du clinker :</b>                                              | 9  |
| 1. <i>L'homogénéisation :</i>                                                    | 9  |
| 2. <i>Traitement thermique de la farine :</i>                                    | 9  |
| <b>IV. Procédés de la cuisson :</b>                                              | 9  |
| 1. <i>Le préchauffage :</i>                                                      | 9  |
| 2. <i>La décarbonatation :</i>                                                   | 10 |
| 3. <i>la clinkerisation :</i>                                                    | 10 |
| 4. <i>Le refroidissement :</i>                                                   | 11 |
| <b>V. Production du ciment :</b>                                                 | 11 |
| 1. <i>Broyage de clinker :</i>                                                   | 11 |
| 2. <i>Expédition :</i>                                                           | 12 |
| 3. <i>Ensachage :</i>                                                            | 12 |
| <b>Chapitre III:Validation du dosage du cru par spectrométrie fluorescence X</b> | 14 |
| <b>I. Introduction :</b>                                                         | 15 |
| <b>II. Etude bibliographique :</b>                                               | 15 |
| 1. <i>Présentation de la validation analytique :</i>                             | 15 |
| 2. <i>La spectrométrie de fluorescence X</i>                                     | 19 |
| 2.1 Principe de la spectrométrie de fluorescence X:                              | 19 |
| 2.2 analyse au sein du laboratoire :                                             | 19 |
| <b>III. Résultats et discussion:</b>                                             | 20 |
| 1. <i>Principe :</i>                                                             | 20 |
| 2. <i>la linéarité :</i>                                                         | 20 |
| 3. <i>la limite de détection (L.D) :</i>                                         | 26 |
| 4. <i>la limite de quantification (L.Q) :</i>                                    | 26 |
| 5. <i>Domaine d'application</i>                                                  | 26 |
| 6. <i>Tests de fidélité</i>                                                      | 27 |

|                                                                                      |    |
|--------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 7. <i>Justesse</i> .....                                                             | 29 |
| 8. <i>la sensibilité</i> .....                                                       | 30 |
| 9. <i>la robustesse :</i> .....                                                      | 30 |
| <b>Chapitre IV:Validation du dosage du cru par spectrométrie à rayon gamma</b> ..... | 35 |
| <b>I. Introduction :</b> .....                                                       | 36 |
| <b>II. Présentation des tests statistiques :</b> .....                               | 36 |
| 1. <i>Test de normalité :</i> .....                                                  | 36 |
| 2. <i>Test d'homogénéité des variances :</i> .....                                   | 36 |
| 3. <i>Test d'homogénéité des moyennes :</i> .....                                    | 37 |
| <b>III. Résultats et discussion:</b> .....                                           | 38 |
| 1. <i>Test de normalité :</i> .....                                                  | 38 |
| 2. <i>Homogénéité des variances et des moyennes :</i> .....                          | 39 |
| <b>CONCLUSION</b> .....                                                              | 42 |
| <b>ANNEXE</b> .....                                                                  | 43 |

# Introduction

*Dans les circonstances contemporaines qui exigent aux entreprises de faire face à la compétitivité, et dans un secteur aussi concurrentiel et dynamique que celui des ciments, la réduction du prix de revient et l'amélioration de la productivité représente le souci majeur des cimentiers. Ciments du Maroc prétend relever ce défi par un travail permettant l'étude des performances et de fiabilité de ses procédés de fabrication.*

*Afin de se conformer aux exigences croissantes de ses clients en termes de qualité et de régularité, Ciments du Maroc procède de façon régulière au contrôle de différents paramètres tout au long du processus de fabrication. C'est pour cette raison que l'usine de Safi a mis en place un spectromètre à rayon gamma qui fait l'analyse en ligne du cru et qui permet d'assurer la qualité du cru avant broyage .*

*Au sein du laboratoire ma mission était de valider les résultats donnés par l'analyseur gamma en les comparants à ceux du spectromètre à fluorescence X. Pour cela il nous a paru judicieux de commencer par la validation analytique du dosage de cru par spectrométrie à fluorescence X puis entamer la comparaison des résultats en se basant sur des tests statistiques.*

*Ce rapport sera organisé en quatre chapitres :*

*Le premier chapitre sera consacré à la présentation de l'entreprise ;*

*Le deuxième chapitre traitera le processus de fabrication du ciment ;*

*Le troisième chapitre sera dédié à la validation du dosage du cru par spectrométrie fluorescence X et où nous présenterons les résultats obtenus et leur interprétation.*

*Le dernier chapitre portera sur la validation du dosage du cru mais cette fois par spectrométrie à rayon gamma.*

*Et enfin nous terminerons par une conclusion générale*

## **Chapitre I :Présentation de l'entreprise**

### **Présentation de l'entreprise**

## **Présentation du service qualité carrière environnement**

## I. Présentation de l'entreprise :

### 1. Groupe italcementi :

Le Groupe Italcementi, 5ème cimentier mondial. Présent sur les 4 continents avec un dispositif industriel de plus de 60 cimenteries, Italcementi Group couvre également les métiers du béton prêt à l'emploi, des granulats et des adjuvants.

Investi dans le développement durable, Italcementi Group a fait de la protection de l'environnement et de la sécurité dans ses installations, une priorité.

### 2. Ciment du Maroc :

Ciments du Maroc, filiale d'Italcementi Group, est le 2ème cimentier au Maroc et le premier opérateur dans le Béton Prêt à l'emploi et les granulats à travers sa filiale Betomar. Le dispositif industriel du ciment se constitue de 3 usines (Aït Baha, Safi et Marrakech), un centre de broyage (Laâyoune) et un centre d'ensachage (Jorf Lasfar).

1080 salariés travaillent dans le groupe, répartis entre 880 dans le ciment et 200 dans les matériaux.



Figure 1 : répartition des cimenteries au Maroc

### 3. Cimenterie de Safi :

Mise en service en 1993, située à 35 Km au nord de la ville de Safi, elle vient compléter le dispositif cimenterie le plus proche.

Cette usine a fait l'objet d'un important programme de rénovation en 2005 pour atteindre aujourd'hui une capacité de production de 1 million de tonnes par an. Première cimenterie au Maroc certifiée ISO 9001, puis ISO 14001 en 2003, elle est l'une des plus performantes sur le

plan de la consommation énergétique. L'usine de Safi enregistre d'excellentes performances environnementales, permettant de valoriser des pneus déchiquetés et des cendres volantes.

La figure ci-dessous présente de façon globale l'organigramme de la cimenterie de Safi.

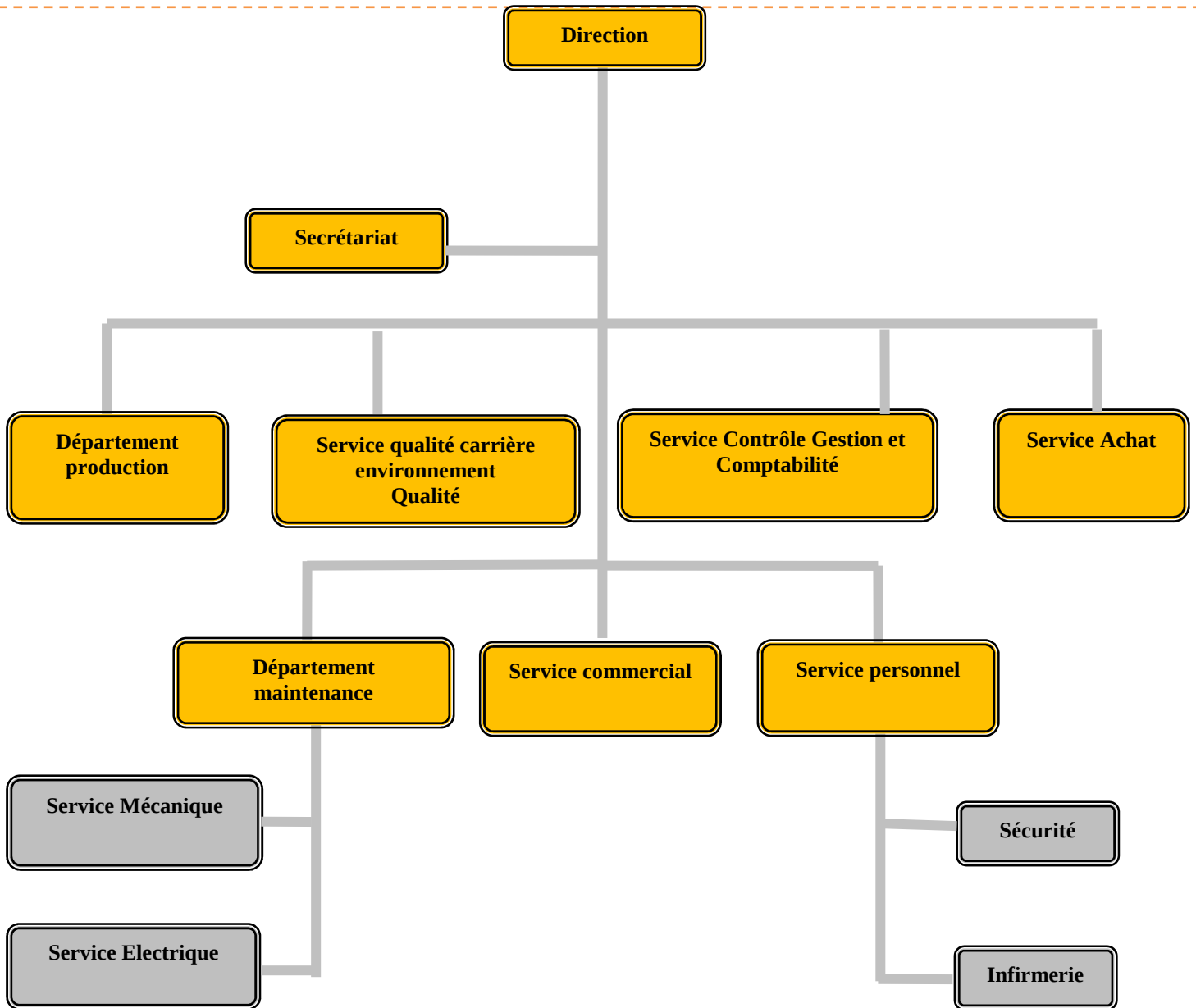


Figure2 : organigramme de la cimenterie de Safi



## II. Présentation du service qualité carrière environnement :

La cimenterie de Safi veille sur la qualité de ses produits et services ; pour cela un service qualité carrière environnement a été mis en place pour répondre à cette politique et qui a permis à l'usine d'être certifié ISO 9001.

L'usine de Safi est engagé dans le management environnemental et a pu être certifiée ISO 14001. Cette certification a permis à la cimenterie de mieux gérer son impact sur l'environnement, de suivre l'évolution de la réglementation, de satisfaire les clients et d'améliorer son image.

Au sein de ciments de Safi, le laboratoire assure le contrôle de la matière depuis la carrière jusqu'à l'expédition et intervient, si nécessaire, à chaque étape de fabrication.

De ce fait, le contrôle de la qualité a non seulement pour objectif d'améliorer le produit, mais aussi de réduire les risques de mise en marché de produits défectueux, ce qui pourrait nuire à la réputation de l'entreprise.

L'usine possède un laboratoire qui veille constamment sur la qualité des produits fabriqués, et ceci en effectuant plusieurs essais lui permettant non seulement d'obtenir un produit sain mais aussi d'optimiser la qualité et surtout de réduire le coût de production.

Ces contrôles sont effectués suivant la recommandation du manuel qualité et selon le plan de contrôle d'usine. Ainsi, grâce à des techniques de contrôle évoluées, les produits sont analysés à tous les stades de fabrication, garantissant une qualité des produits rigoureusement constante.

Les différents contrôles effectués sont :

- ④ Un contrôle des matières premières chaque semaine.
- ④ Un contrôle de sortie broyeur a cru chaque heure.
- ④ Un contrôle de la farine chaude 3 fois par jour.
- ④ Un contrôle de clinker chaque heure.

Les résultats de ces contrôles sont utilisés pour la correction des consignes des doseurs et que rectifie automatiquement la salle de contrôle.

Les cimenteries modernes sont aujourd'hui fortement automatisées. Les ordinateurs analysent en permanence les données transmises par les capteurs disposés en différents points de l'unité de production. De la salle de contrôle, 24 heures sur 24 et 7 jours sur 7, les techniciens supervisent l'ensemble des phases de la production, de la carrière jusqu'à l'ensachage.

Le ciment répond à des normes marocaines très sévères sur lesquelles les cimenteries s'engagent.

Dans le laboratoire on trouve les différentes procédures chimiques et physiques nécessaires pour contrôler la qualité du ciment, la figure ci-dessous montre l'organigramme du laboratoire ainsi que les tâches effectuées dans chaque entité.

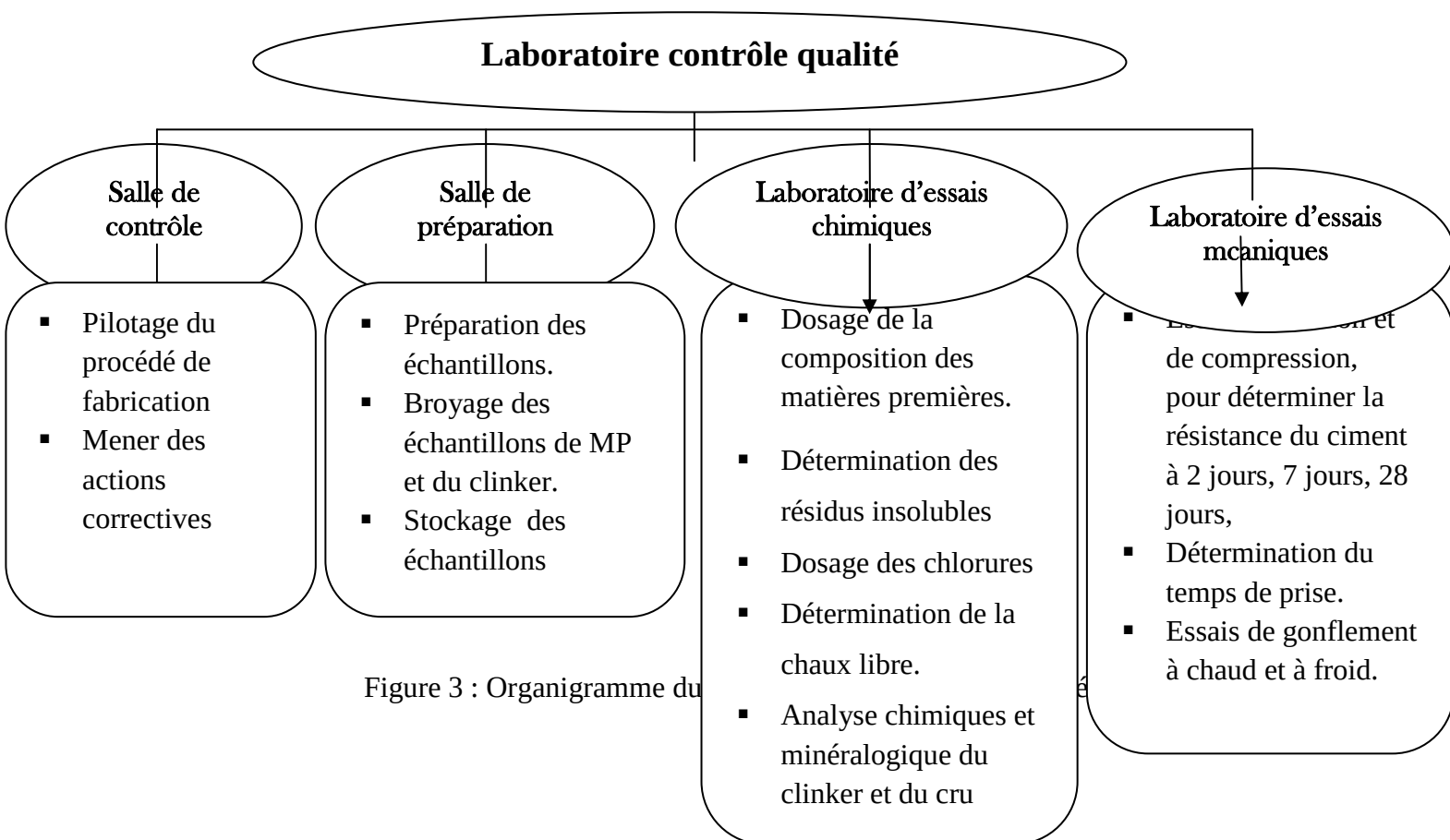


Figure 3 : Organigramme du Laboratoire de contrôle qualité

## **Chapitre II: Processus de fabrication du ciments**

- ⓐ Préparation de la matière première
- ⓐ Préparation de cru
- ⓐ Production du clinker
- ⓐ Procédés de la cuisson
- ⓐ Production du ciment

Le ciment est d'origine minérale, sa couleur est grisâtre, obtenu par broyage et cuisson sous une température de 1500 °C mélange de calcaire et d'argile. Le produit obtenu par cuisson est appelé clinker. Ce dernier est un mélange entre la chaux, la Silice, l'Alumine et l'Oxyde Ferrique.

## I. Préparation de la matière première :

### 1. Extraction :

Les matières premières sont extraites des parois rocheuses d'une carrière par abattage à l'explosif ou au décapage de la surface. La roche est reprise par des dumpers vers un atelier de concassage pour produire des ciments de qualités constantes, dosées et mélangées de façon à obtenir une composition parfaitement régulière dans le temps (80%de calcaire et 20%d'argile).

### 2. Concassage :

Le concassage a pour but de minimiser la granulométrie des matières très grosse de 1000mm à 80mm, à l'aide d'un concasseur contenant deux rotors d'où les marteaux sont articulés.

La matière concassée ne peut sortir du concasseur que s'elle atteint une granulométrie lui permettant de traverser la grille située à la partie inférieure du concasseur.

### 3. Le stockage et la pré homogénéisation :

A cause des intempéries qui interrompent l'exploitation, les carrières travaillent de manière discontinue, alors que le processus de fabrication du ciment se déroule en continue. Il est donc nécessaire de constituer des stocks de la matière concassée à la sortie de la carrière.

Sortant avec une granulométrie n'excédant pas 100 mm, le calcaire est acheminé vers l'usine par une série de convoyeurs à bande vers le parc de pré homogénéisation(le dôme de l'usine) pour le BT (Bas titre=calcaire+argile), où la matière se dépose sous forme des couches successives. La mise en place des couches se fait à l'aide d'un jeteur angulaire qui se décale automatiquement et périodiquement.

Tandis que le HT (Haut titre=calcaire) est stocké directement dans les silos du broyeur cru.

La reprise est assurée par un portique comprenant une chaîne à raclettes. La reprise se fait en nombreuses tranches transversales, perpendiculairement au sens de la dépose de façon à recouper toutes les couches.



Figure 4 : dôme de pré homogénéisation

## II. Préparation de cru :

### 1. Ajout cru :

Le cru est un mélange d'argile, de calcaire et de quelques matières de correction telle que les cendres de pyrothine (apport de fer) ou le calcaire (apport de la chaux) et de la silice. Ces matières de correction sont ajoutées pour obtenir un cru le plus régulier possible.

L'usine possède quatre silos contenant le calcaire à haut titre (HT) et mélange de calcaire et d'argile à bas titre (BT), la pyrothine (achetée de l'OCP de Safi) et la silice.

### 2. Broyeur à cru

Le broyage cru se fait à l'aide d'un broyeur verticale à galets à suspension. La matière à broyer est déversée sur le plateau. Sous l'effet de la force centrifuge, la matière passe sous les galets et le produit broyé est évacué par-dessus de bord extérieur du plateau, où il est repris par le flux d'air de transport venant d'un anneau de soufflage concentrique au plateau. Alors que les particules trop lourdes retombent sous les plateaux de broyage dans un élévateur à godets qui les recycle dans le broyeur, tandis que les fines sont entraînées par le flux de gaz vers un filtre à manche qui assure la séparation matière / gaz.

## III. Production du clinker :

### 1. L'homogénéisation :

A l'issue du broyage, et après séparation, les matières premières sont transformées en un produit très fin appelé : farine. Cette farine doit présenter une composition chimique aussi régulière que possible. L'opération d'homogénéisation complète celle de la pré-homogénéisation préalable, ainsi que celle d'uniformisation lors du broyage. Elle permet aussi d'obtenir un produit, de caractéristiques chimiques uniformes, qui doit être impérativement apte à la cuisson, en vue de produire un clinker de qualité constante. L'homogénéisation est réalisée à la sortie des silos, ces derniers sont conçus pour contenir plusieurs tonnes de farine, le principe de l'opération consiste en un brassage intime de la farine par de l'air. Ce brassage peut être fait de deux manières : pneumatique ou mécanique .

### 2. Traitement thermique de la farine :

Le traitement thermique recouvre toutes les étapes de transformation chimique de la farine crue, jusqu'à la formation du clinker : c'est la phase de préchauffage de la farine décarbonatation, clinkerisation et refroidissement.

## IV. Procédés de la cuisson :

C'est une opération thermique de transformation du cru (matières premières préparées de façon appropriée) en clinker au cours de laquelle un ensemble de phénomènes physiques et chimiques ont lieu. La matière est cuite entre 1450 à 1550°C pour former le clinker qui donnera, après broyage, le ciment.

### 1. Le préchauffage :

Cette opération commence par l'évaporation de l'eau superficielle et la dissociation de l'eau chimiquement liée que la matière contient. Le préchauffage se poursuit jusqu'à la décarbonatation

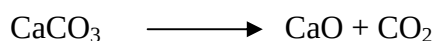
partielle du cru. Il se fait dans une tour de 5 étages de 84 mètres de hauteur, équipée de cyclones dernière génération à faible dépression. La matière, sous forme d'une poudre, est introduite dans la partie supérieure et mise en suspension dans les gaz chauds, puis séparée avant de descendre par gravité à l'étage inférieur, où elle est remise en suspension dans les gaz. D'étage en étage, elle arrive partiellement décarbonatée, à l'étage inférieur, à la température d'environ 800°C.



Figure 5 : Four rotatif

## 2. La décarbonatation :

C'est la décomposition du calcaire en chaux libre indispensable pour permettre la combinaison de la chaux aux autres constituants. Cette réaction absorbe plus de la moitié de la chaleur fournie au total et se fait à température constante.



## 3. La clinkerisation :

La clinkérisation, proprement dite, qui est l'étape la plus importante dans la transformation de la farine et qui se situe aux environs de 1450 °C. Au cours de cette étape, la chaux provenant du calcaire se combine à la silice, à l'alumine et à l'oxyde de fer, pour former les minéraux du clinker.

Le clinker se compose essentiellement de quatre principaux minéraux : C<sub>3</sub>S , C<sub>2</sub>S , C<sub>3</sub>A et C<sub>4</sub>AF présenté dans le tableau suivant :

Notation des cimentiers :

Les composés utilisés étant en nombre réduit, sous forme, en général d'oxyde, avec les lettres suivantes : A pour Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, S pour SiO<sub>2</sub> , C pour CaO, F pour Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

| Notation | Nomenclature          | Formule chimique         |
|----------|-----------------------|--------------------------|
| $C_3S$   | Silicate tricalcique  | $3CaO, SiO_2$            |
| $C_2S$   | Silicate bicalcique   | $2CaO, SiO_2$            |
| $C_3A$   | Aluminate tricalcique | $3CaO, Al_2O_3$          |
| $C_4AF$  | Alimuno-Ferrite       | $4CaO, Al_2O_3, Fe_2O_3$ |

Tableau 1 : principaux constituants du clinker

#### 4. Le refroidissement :

A la sortie du four, on dispose le clinker à  $1450^{\circ}C$ , cela représente une quantité de chaleur importante. Pour ces raisons le four est équipé d'un refroidisseur à grilles, le clinker tombé à la sortie du four sur une grille par laquelle on souffle de l'air froid qui traverse la couche du clinker.

### **V. Production du ciment :**

#### 1. Broyage de clinker :

Pour obtenir un ciment aux propriétés hydrauliques actives, le clinker doit être à son tour broyé très finement.

Ce broyage s'effectue dans des broyeurs à boulets constitués de boulets d'acier qui par choc, font éclater les grains de clinker et amènent progressivement le ciment à l'état de fine farine.

A la sortie du broyeur, un cyclone sépare les éléments suffisamment fins des autres qui sont renvoyés à l'entrée du broyeur.



Figure 6 : broyeur à boulets

C'est également lors du broyage que l'on ajoute au clinker le gypse (3 à 5%) indispensable à la régulation de prise du ciment.

On a des doseurs pondéraux qui en fonction de la qualité des ciments fabriqués déterminent pour chaque produit, la quantité à introduire.

Ces produits sont : Le clinker, le gypse, le calcaire et les cendres volantes qui confèrent au ciment ses propriétés et améliorent sa résistance.

Les différentes classes du ciment :

Quand un client averti achète un sac de ciment il aime savoir non seulement ce que contient son ciment mais également à quel niveau de résistance il est en droit de s'attendre au bout d'un certain temps.

Les normes ont donc prévu de classer les ciments à partir de leur résistance en compression au bout de 28j (jours) et on a :

CPJ 35 et CPJ 45 : le ciment portland.

CPA 55 : le ciment portland artificiel.

Le ciment de classe 35 : CPJ 35 est utilisé en maçonnerie légère ou pour des bétons, ne supportant pas trop fortes contraintes.

Le ciment de classe 45 : CPJ 45 est le plus utilisé dans la construction en béton armé, pour réaliser des structures de bâtiment.

Le ciment de classe 55 : CPA 55 servent principalement pour les gros travaux de génie civil, pour les pièces en béton devant supporter de très forte contrainte.

## **2. Expédition :**

La cimenterie de Safi possède trois silos de stockage du produit fini, d'une capacité de 5000 tonnes pour chacun, d'une hauteur de 50m et largeur de 17m. Après le stockage du ciment et selon la demande, la livraison du produit fini est effectuée par deux moyens : sacs et vrac.

## **3. Ensachage :**

### Ensachage en sac :

L'ensachage du ciment s'effectue sur 4 appareils rotatifs à 8 becs dont la capacité varie de 2 200 à 2 600 sacs/H. Les sacs de 50 kg chacun, se ferment d'eux même après remplissage. Ensuite, ils sont transportés par une bande roulante jusqu'aux camions de chargement.

### Ensachage en vrac :

Le ciment peut être expédié en vrac dans des conteneurs étanches. Ces derniers sont constitués par des enceintes métalliques cylindriques portées par des camions. Le chargement s'effectue par vidange directe des silos dans les cuves des camions par l'intermédiaire de tubes flexibles de grand diamètre.



En conclusion, la figure ci-dessous résume le processus de fabrication du ciment.

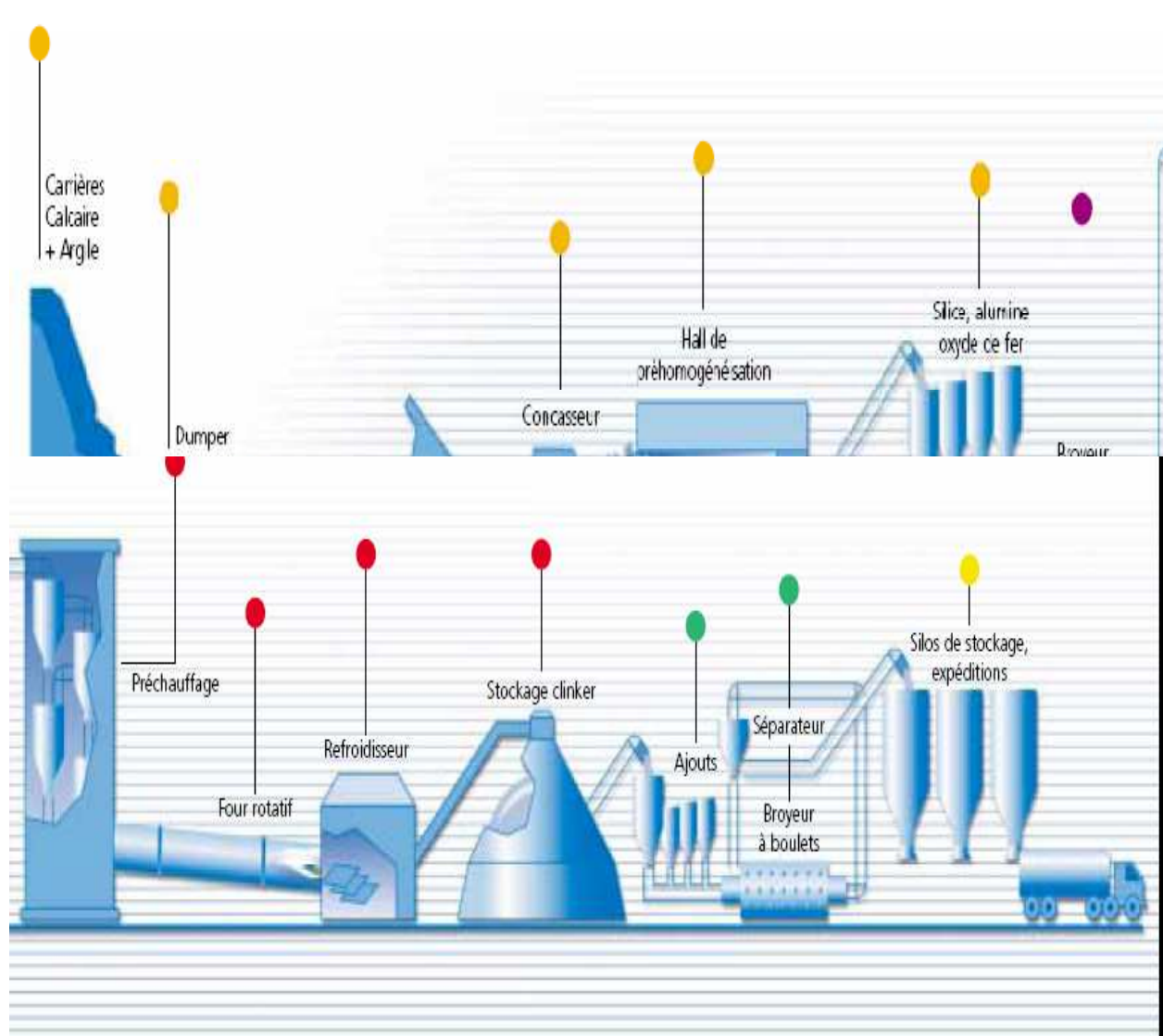


Figure 7: processus de fabrication du ciment

### **Chapitre III: Validation du dosage du cru par spectrométrie fluorescence X**

## Introduction

## Etude bibliographique

## Résultats et discussion

### **I. Introduction :**

Le principe de la validation des procédures analytiques quantitatives est, aujourd'hui largement, répondu dans tous les domaines d'activité où des mesures sont réalisées. Le champ d'application de la validation analytique s'étend à toute procédure d'analyse utilisée dans le contrôle de la matière première, le contrôle en cours de fabrication et le contrôle des produits.

La validation est fondée sur une analyse statistique basée sur un certain nombre de critères aboutissant à des méthodes analytiques permettant de donner des résultats fiables. Donc, elle a pour but de démontrer qu'elles correspondent à l'utilisation pour laquelle elles sont proposées.

C'est dans cette directive que nous étions mener à valider la méthode du dosage de cru par spectrométrie fluorescence X ; d'une part pour prouver que les résultats donnés par cette méthode sont fiables et d'autre part pour valider les résultats donnés par la spectrométrie gamma.

### **II. Etude bibliographique :**

#### **1. Présentation de la validation analytique :**

La validation se définit comme la « confirmation par examen et l'apport de preuves objectives du fait que les prescriptions particulières en vue d'une utilisation prévue déterminée sont remplies »

La validation d'une méthode d'analyse consiste à déterminer les critères suivants :

- Objet ;
- Le principe ;
- La linéarité ;
- La limite de détection ;
- La limite de quantification ;
- Le domaine d'application de la méthode ;
- Sélectivité/spécificité ;
- La sensibilité ;

- La justesse ;
- La fidélité ( répétabilité, reproductibilité) ;
- La robustesse;

Quelques critères de validation peuvent ne pas s'appliquer à certaines méthodes.

Le vocabulaire relatif à la validation est très abondant, souvent foisonnant et souvent confus. Nous avons décidé de choisir les définitions proposées en 2007 dans la dernière version du Vocabulaire International de Métrologie (VIM) (Guide ISO/CEI 99:2007) car elles représentent l'effort le plus récent de normalisation dans ce domaine.

| terme                                | référence | définition                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |
|--------------------------------------|-----------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Mesurage, mesure                     | VIM 2.1   | Processus consistant à obtenir expérimentalement une ou plusieurs valeurs que l'on peut raisonnablement attribuer à une grandeur.                                                                                                                                                                                           |
| Mesurande                            | VIM 2.3   | Grandeur que l'on veut mesurer. Analyte, employé en chimie, est un synonyme de mesurande, d'usage plus général.                                                                                                                                                                                                             |
| Fidélité de mesure, fidélité         | VIM 2.16  | Étroitesse de l'accord entre les valeurs mesurées obtenues par des mesurages répétés du même objet ou d'objets similaires dans des conditions spécifiées.                                                                                                                                                                   |
| Condition de répétabilité            | VIM 2.21  | Condition de mesurage dans un ensemble de conditions qui comprennent la même procédure opératoire, les mêmes opérateurs, le même système de mesure, les mêmes conditions de fonctionnement et le même lieu, ainsi que des mesurages répétés sur le même objet ou des objets similaires pendant une courte période de temps. |
| Répétabilité de mesure, répétabilité | VIM 2.22  | Fidélité de mesure selon un ensemble de conditions de répétabilité.                                                                                                                                                                                                                                                         |
| justesse                             | VIM 2.15  | Étroitesse de l'accord entre la moyenne d'un nombre infini de valeurs mesurées répétées et une valeur de référence.                                                                                                                                                                                                         |
| Limite de détection                  |           | La limite de détection d'une méthode est la plus basse concentration pour un composé analysé dans une matrice réelle qui, lorsqu'il subit toutes les étapes d'une méthode complète, incluant les extractions chimiques et le prétraitement, produit un signal détectable avec une fiabilité                                 |

|                          |          |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                |
|--------------------------|----------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
|                          |          | définie statistiquement différent de celui produit par un « blanc » dans les mêmes conditions.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |
| Limite de quantification | SFSTP    | Plus petite et/ou plus grande quantité de l'analyte dans un échantillon pouvant être dosée dans les conditions expérimentales décrites avec une exactitude définie. Elle correspond à la concentration la plus petite et/ou la plus grande du domaine de validité.                                                                                                                                                             |
| Sélectivité              | VIM 4.13 | Aptitude d'un système de mesure, utilisant une procédure opératoire spécifiée, à fournir des résultats de mesure pour un ou plusieurs mesurandes, qui ne dépendent pas les uns des autres ou de toute autre grandeur existant dans le système en cours de mesurage.                                                                                                                                                            |
| robustesse               |          | C'est la capacité d'une méthode à fournir des résultats constants dans des conditions changeantes.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |
| sensibilité              |          | A une concentration donnée, la sensibilité est le rapport entre la variation de la grandeur mesurée ( $\Delta x$ ) et la variation correspondante de la concentration en élément à doser ( $\Delta c$ ).                                                                                                                                                                                                                       |
| Linéarité de la Méthode  |          | Établissement qu'il existe une relation linéaire entre les quantités retrouvées (ou quantifiées) dans des échantillons et leurs valeurs de référence. La linéarité de la méthode ne doit pas être confondue avec la linéarité de la fonction de réponse de l'appareillage de mesure qui caractérise la seule réponse instrumentale lors de l'étalonnage et qui n'est pas indispensable pour obtenir une quantification exacte. |

Tableau 2 : vocabulaire relatif à la validation

Dans le tableau ci-dessus on représente les formules de calcul des critères de validation :

| Critères   | formules                                                               |
|------------|------------------------------------------------------------------------|
| Moyenne    | $\bar{X} = \frac{\sum_{i=1}^n X_i}{n}$                                 |
| Variance   | $S^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}{n - 1}$                   |
| Ecart-type | $S = \sqrt{S^2} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}{n - 1}}$ |

|                                              |                                                                                                                                                              |
|----------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Répétabilité $t(1-\alpha/2;n-1)$             | $S_r = \frac{\sqrt{\sum (x_i - \text{moyenne})^2}}{\sqrt{n-1}}$ $r = S_r \times t(1 - \alpha/2; n - 1) \times \sqrt{2}$                                      |
| Pente de la droite d'étalonnage (a)          | $a = \frac{SPE_{xy}}{SCE_x}$ <p>'le calcul est fait avec des fonction Excel '</p> <p>=INDEX<br/>(DROITEREG(zoneY;zoneX;VRAI;VRAI);1;1)</p>                   |
| Ordonné à l'origine (b)                      | $b = \bar{Y} - a\bar{X}$ <p>=INDEX<br/>(DROITEREG(zoneY;zoneX;VRAI;VRAI);1;2)</p>                                                                            |
| Ecart type sur la pente<br>S(a)              | $S_a = \sqrt{S^2/SCE_x}$ <p>=INDEX<br/>(DROITEREG(zoneY;zoneX;VRAI;VRAI);2;1)</p>                                                                            |
| Ecart type sur l'ordonné à l'origine<br>S(b) | $S_b = \sqrt{S_r \left( \frac{1}{N} + \frac{\bar{X}^2}{SCE_x} \right)}$ <p>=INDEX<br/>(DROITEREG(zoneY;zoneX;VRAI;VRAI);2;2)</p>                             |
| Limite de détection                          | $LD = \frac{b + 3 * s(b)}{a}$ <p>a : la pente de la droite d'étalonnage<br/>b : l'ordonné à l'origine<br/>s(b) : l'écart type sur l'ordonné à l'origine</p>  |
| Limité de quantification                     | $LQ = \frac{b + 10 * s(b)}{a}$ <p>a : la pente de la droite d'étalonnage<br/>b : l'ordonné à l'origine<br/>s(b) : l'écart type sur l'ordonné à l'origine</p> |
| Limite supérieure de contrôle                | $LSC = \bar{X} + 3S$                                                                                                                                         |
| Limite inferieure de contrôle                |                                                                                                                                                              |

|             | LIC= $\bar{X} - 3S$                                                           |
|-------------|-------------------------------------------------------------------------------|
| sensibilité | Sensibilité $= (\Delta i) / (\Delta c)$<br>La pente de la droite d'étalonnage |
| linéarité   | ANOVA : analyse de la variance<br>détaillé dans l'annexe (1)                  |

Tableau 3 : formules relatives à la validation

## 2. La spectrométrie de fluorescence X :

### 2.1 Principe de la spectrométrie de fluorescence X:

La fluorescence X repose sur la théorie de la quantification des niveaux d'énergie. Lorsqu'un photon X rencontre un atome, il est susceptible de lui arracher un électron des couches électroniques profondes aboutissant à l'ionisation de l'atome. Ce dernier, devenu instable, se « réorganise » c'est-à-dire que des électrons des couches plus externes vont se substituer à l'électron manquant en émettant des rayons X qui lui sont propres; c'est la fluorescence.

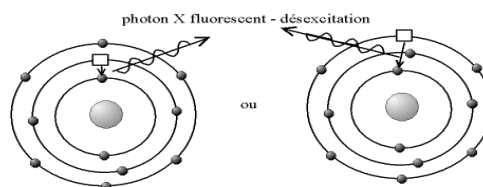
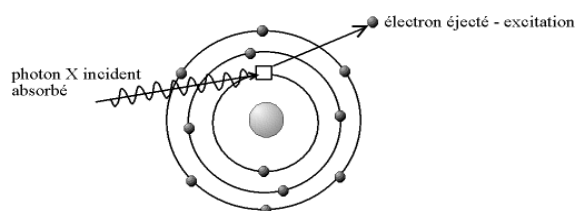


Figure 8 : Ionisation par effet photoélectrique

figure 9 : Désexcitation par émission fluorescente

Lorsque la matière est bombardée par un flux de photons X d'énergie suffisante, elle émet des rayons de même nature, caractéristiques des éléments qui la constituent. C'est le phénomène de fluorescence X. La séparation des raies d'émission après collimation, est réalisée par diffraction sélective sur un cristal analyseur on application de la loi de Bragg :  $2d \sin(\theta) = n\lambda$ , où  $d$  est la distance inter réticulaire des plans cristallins assurant la diffraction,  $\theta$  est l'angle de diffraction et  $\lambda$  est la longueur d'onde diffractée. Le nombre de photons émis est mesuré par un compteur proportionnel. Les intensités sont corrélées linéairement avec les concentrations certifiées des matériaux de référence.

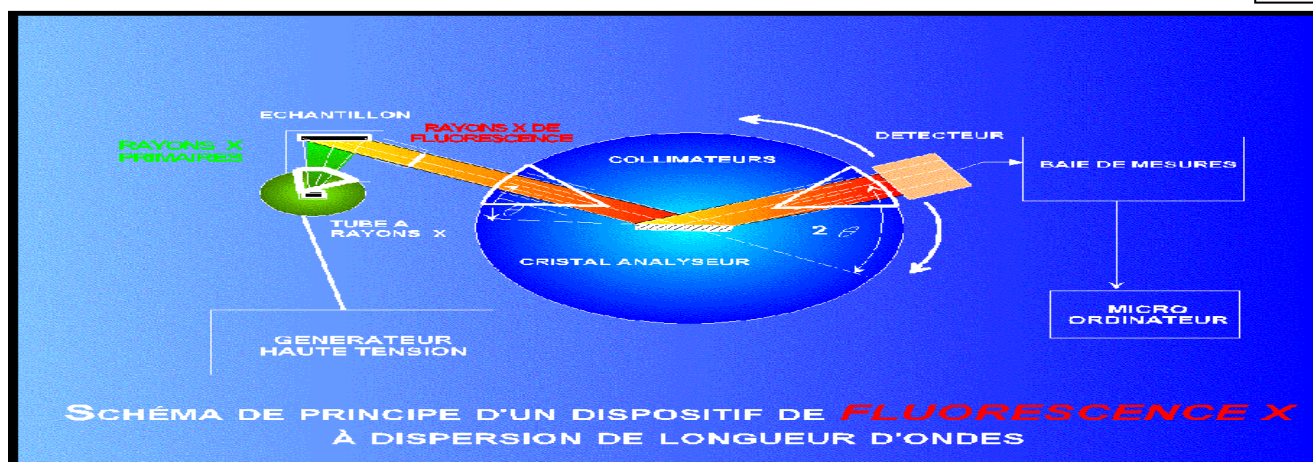


Figure 10 : Schéma de principe d'un appareil de fluorescence X dispersif en longueurs d'onde

## 2.2 analyse au sein du laboratoire :

Le laboratoire de la cimenterie de Safi possède un spectromètre de fluorescence X équipé permettant l'analyse simultanée des éléments suivants :  $\text{SiO}_2$  –  $\text{Al}_2\text{O}_3$  –  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  –  $\text{CaO}$  –  $\text{SO}_3$ ...

L'appareil est étalonné à l'aide des perles synthétiques.

Les spectromètres sont assistés par ordinateur, un logiciel « fluo » permet la gestion de toutes les opérations : analyses, étalonnage, état de vide et de température...

Pour effectuer une analyse par fluorescence X sur un échantillon (cru, clinker, ciment...) il est nécessaire de préparer une perle de l'analyte pour qu'il puisse être analysé dans le spectromètre à rayons X selon le mode opératoire suivant :

- ① on pèse 1,2 g de la matière à analyser.
- ② On y ajoute 4.8 g du fondant.
- ③ On Met l'échantillon et le fondant dans le creuset de la perleuse et on place la coupelle dans l'endroit approprié.
- ④ La fusion se lance automatiquement.
- ⑤ A la fin on récupère une perle que l'on subit une analyse spectroscopique, ainsi on obtient toutes les informations sur les éléments suivants :  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{SO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{SO}_3$ .

## III. Résultats et discussion :

Durant ce stage nous avons pu évaluer plusieurs critères de validation analytique qui ont permis de retirer des informations sur l'aptitude de cette méthode d'analyse pour le dosage du cru.

les résultats de validation de la méthode d'analyse des éléments  $\text{SiO}_2$   $\text{Al}_2\text{O}_3$   $\text{Fe}_2\text{O}_3$   $\text{CaO}$   $\text{MgO}$   $\text{SO}_3$   $\text{K}_2\text{O}$  dans le cru par spectrophotométrie de fluorescence X sont représentés ci-dessous :

### 1. Principe :

Préparation de perle de l'échantillon par ajout d'acide borique. La teneur de chaque élément est mesurée par spectrophotométrie de fluorescence X.

### 2. la linéarité :

Le test de linéarité permet de vérifier dans tout le domaine choisi:



- La linéarité entre la réponse et les concentrations ;
- La régression et l'erreur de modèle ;

### linéarité : concentrations, intensité et coefficients de corrélations

#### Organisation des essais

Pour réaliser ce plan, on a choisi  $p = 5$  niveaux de grandeur situés dans le domaine de linéarité supposé. Pour chaque niveau de la grandeur, on a mesuré la valeur d'information (intensité) avec 3 séries.

Les données expérimentales, exprimées en intensité pour chaque élément sont regroupées dans le tableau ci-dessous :

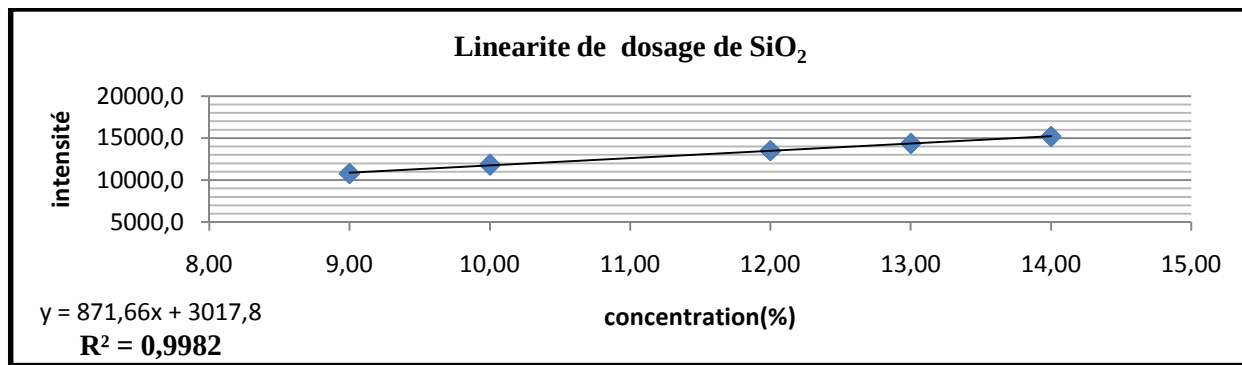
|                                | %         |          |          |          |          |          |
|--------------------------------|-----------|----------|----------|----------|----------|----------|
|                                |           | 9        | 10       | 12       | 13       | 14       |
| SiO <sub>2</sub>               | Intensité |          |          |          |          |          |
|                                | Serie 1   | 10752,8  | 11827,4  | 13487,6  | 14371,5  | 15156,5  |
|                                | serie 2   | 10780,9  | 11729,8  | 13477,0  | 14319,6  | 15173,2  |
|                                | Serie 3   | 10815,1  | 11900,4  | 13555,3  | 14361,5  | 15226,5  |
| CaO                            | %         |          |          |          |          |          |
|                                | Intensité | 51,50    | 47,80    | 46,00    | 44,40    | 43,80    |
|                                | Serie 1   | 189981,2 | 171738,2 | 163688,8 | 155087,9 | 151908,2 |
|                                | serie 2   | 189402,7 | 171814,1 | 163501,4 | 155125,0 | 151703,6 |
|                                | Serie 3   | 189385,4 | 171145,5 | 163122,3 | 155590,5 | 151337,9 |
| MgO                            | %         |          |          |          |          |          |
|                                | Intensité | 0,4      | 0,6      | 0,8      | 1,1      | 1,3      |
|                                | Serie 1   | 674,8    | 709,5    | 757,1    | 808,7    | 834,6    |
|                                | serie 2   | 641,2    | 666,3    | 729,8    | 770,6    | 804,4    |
|                                | Serie 3   | 630,2    | 701,0    | 780,8    | 733,6    | 850,4    |
| SO <sub>3</sub>                | %         |          |          |          |          |          |
|                                | Intensité | 0,3      | 0,5      | 0,8      | 0,9      | 1,0      |
|                                | Serie 1   | 761,5    | 888,7    | 1069,1   | 1154,2   | 1192,3   |
|                                | serie 2   | 713,0    | 889,6    | 1083,4   | 1151,3   | 1191,4   |
|                                | Serie 3   | 765,7    | 890,5    | 1080,9   | 1160,2   | 1177,8   |
| K <sub>2</sub> O               | %         |          |          |          |          |          |
|                                | Intensité | 0,3      | 0,5      | 0,8      | 0,9      | 1,0      |
|                                | Serie 1   | 4114,1   | 9139,3   | 11638,0  | 15364,6  | 16943,8  |
|                                | serie 2   | 4201,7   | 10242,7  | 11660,6  | 15388,3  | 16989,9  |
|                                | Serie 3   | 4154,1   | 9180,0   | 11650,0  | 15358,4  | 16599,8  |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | %         |          |          |          |          |          |
|                                | Intensité | 0,9      | 1,3      | 2,2      | 2,5      | 3,3      |
|                                | Serie 1   | 430,9    | 574,6    | 886,6    | 955,4    | 1250,2   |
|                                | serie 2   | 446,3    | 570,9    | 874,5    | 970,6    | 1267,5   |
|                                | Serie 3   | 434,5    | 560,9    | 888,6    | 961,7    | 1258,2   |



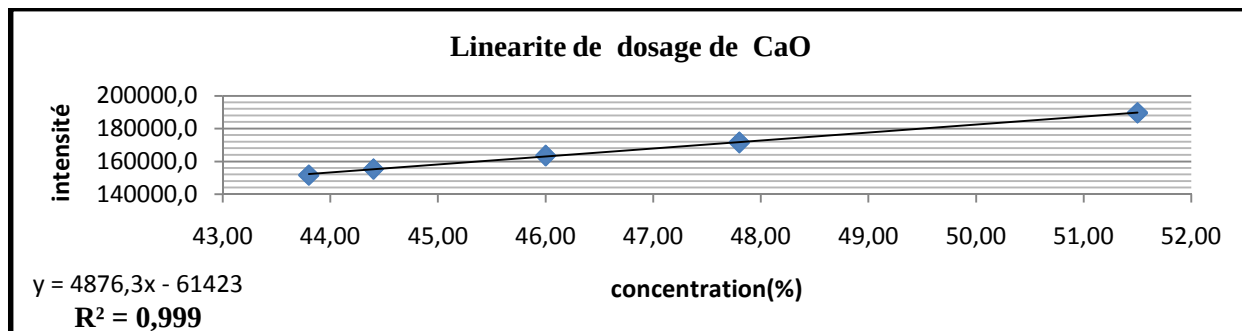
| $Fe_2O_3$ | % / Intensité |  | 0,5   | 1     | 1,5   | 2,1    | 3,0    |
|-----------|---------------|--|-------|-------|-------|--------|--------|
|           | Serie 1       |  | 291,2 | 533,9 | 784,9 | 1077,5 | 1482,1 |
|           | serie 2       |  | 296,7 | 536,6 | 784,3 | 1071,2 | 1481,6 |
|           | Serie 3       |  | 295,4 | 540,6 | 796,0 | 1090,1 | 1435,4 |

Tableau 4 : résultats d'analyses du test de linéarité

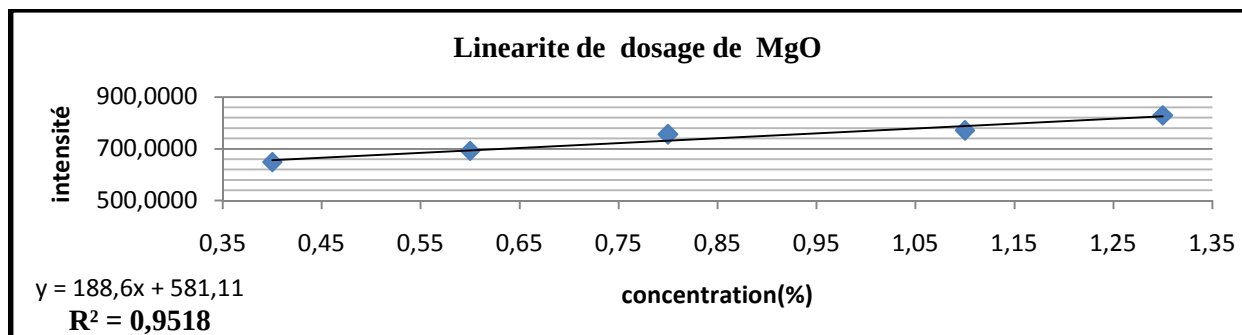
Les droites d'étalonnages des éléments de cru ainsi sont représentés dans les graphes ci-dessous :



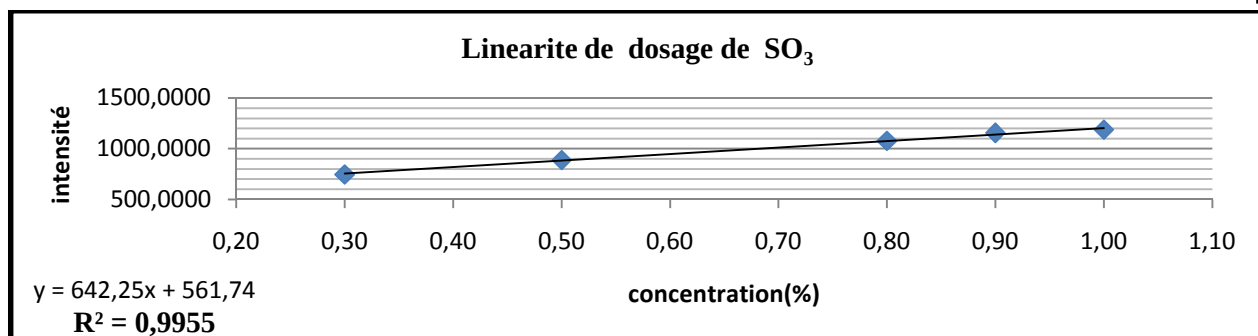
Graph 1 : droite d'étalonnage de  $SiO_2$



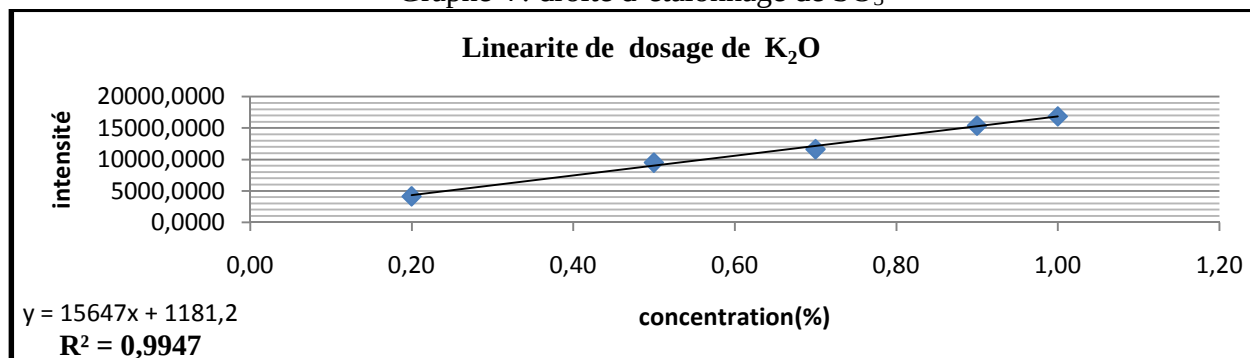
Graph 2 : droite d'étalonnage de  $CaO$



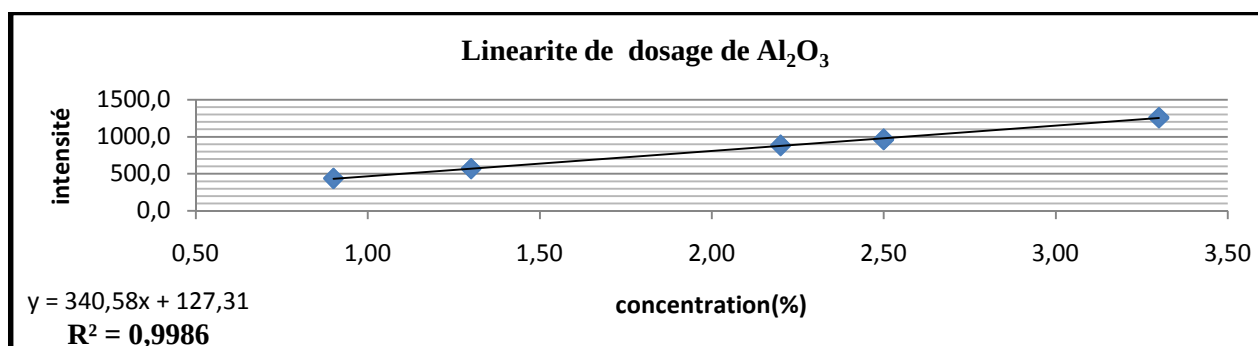
Graph 3 : droite d'étalonnage de  $MgO$



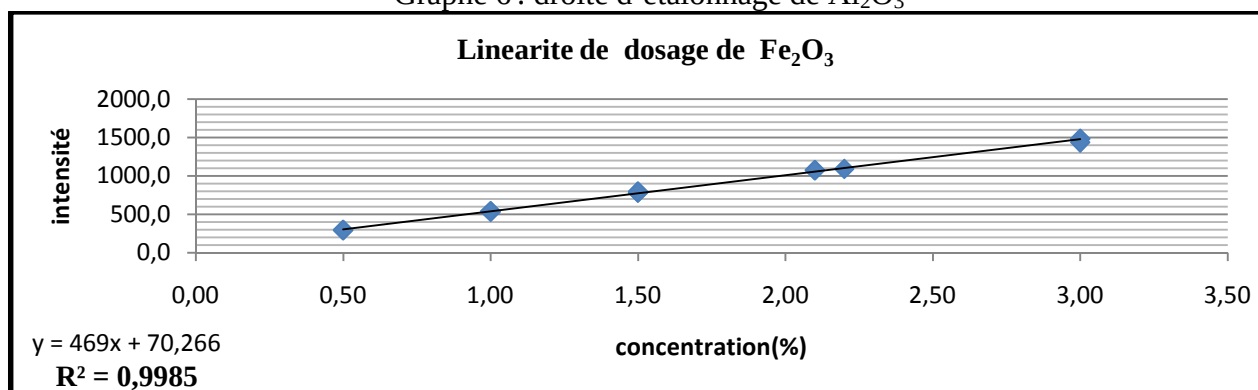
Graphe 4 : droite d'étalonnage de  $\text{SO}_3$



Graphe 5 : droite d'étalonnage de  $\text{K}_2\text{O}$



Graphe 6 : droite d'étalonnage de  $\text{Al}_2\text{O}_3$



Graphe 7 : droite d'étalonnage de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$

### Interprétation

D'après la valeur du coefficient de détermination  $R^2$  qui est très proches de 1, on confirme qu'il existe une relation linéaire significative entre deux caractères quantitatifs connus : l'intensité et la concentration.

### Tests de vérification de la régression et de l'erreur du modèle choisi

Les tableaux suivants regroupent les résultats des tests de la régression et de l'erreur de modèle pour chaque élément. Ces résultats sont obtenus en appliquant l'ANOVA 'analyse de la variance' au niveau de confiance de 99% :

| Source des variations | Somme des carrés | Degré de liberté | Carré moyen | F cal   | Valeur critique |
|-----------------------|------------------|------------------|-------------|---------|-----------------|
| Régression            | 39204847,1       | 1                | 39204847,1  | 16068,6 | 10,0            |
| Erreur de modèle      | 47005,6          | 3                | 15668,5     | 2,9     | 6,6             |
| Erreur expérimentale  | 24398,4          | 10               | 2439,8      |         |                 |
| residuelle            | 71404,0          | 13               | 5492,6      |         |                 |

Tableau 5 : test de linéarité de SiO<sub>2</sub>

| Source des variations | Somme des carrés | Degré de liberté | Variance estimée | F       | Valeur critique |
|-----------------------|------------------|------------------|------------------|---------|-----------------|
| Régression            | 2742159243,1     | 1                | 2742159243,1     | 27742,6 | 10,0            |
| Erreur de modèle      | 1857447,2        | 3                | 619149,1         | 2,8     | 6,6             |
| Erreur expérimentale  | 988427,8         | 10               | 98842,8          |         |                 |
| residuelle            | 2845874,9        | 13               | 218913,5         |         |                 |

Tableau 6: test de linéarité de CaO

| Source des variations | Somme des carrés | Degré de liberté | Variance estimée | F     | Valeur critique |
|-----------------------|------------------|------------------|------------------|-------|-----------------|
| Régression            | 56771,32         | 1,00             | 56771,32         | 77,32 | 10,04           |
| Erreur de modèle      | 2877,00          | 3,00             | 959,00           | 1,22  | 6,55            |
| Erreur expérimentale  | 7342,66          | 10,00            | 734,27           |       |                 |
| residuelle            | 10219,66         | 13,00            | 786,13           |       |                 |

Tableau 7: test de linéarité de MgO

| Source des variations | Somme des carrés | Degré de liberté | Variance estimée | F       | Valeur critique |
|-----------------------|------------------|------------------|------------------|---------|-----------------|
| Régression            | 420728,34        | 1                | 420728,34        | 2096,07 | 10,04           |
| Erreur de modèle      | 1895,30          | 3                | 631,76           | 2,10    | 6,55            |
| Erreur expérimentale  | 2007,22          | 10               | 200,72           |         |                 |
| residuelle            | 3902,52          | 13               | 300,19           |         |                 |
| Totale                | 424630,86        | 14               |                  |         |                 |

Tableau 8 : test de linéarité de  $\text{SO}_3$

| Source des variations | Somme des carrés | Degré de liberté | Variance estimée | F       | Valeur critique |
|-----------------------|------------------|------------------|------------------|---------|-----------------|
| Régression            | 302616944,4      | 1                | 302616944,4      | 3445,46 | 10,04           |
| Erreur de modèle      | 1609297,58       | 3                | 536432,52        | 2,80    | 6,55            |
| Erreur expérimentale  | 878306,15        | 10               | 87830,61         |         |                 |
| residuelle            | 2487603,74       | 13               | 191354,13        |         |                 |

Tableau 9 : test de linéarité de  $\text{K}_2\text{O}$

| Source des variations | Somme des carrés | Degré de liberté | Variance estimée | F        | Valeur critique |
|-----------------------|------------------|------------------|------------------|----------|-----------------|
| Régression            | 1277814,85       | 1                | 1277814,85       | 20837,56 | 10,04           |
| Erreur de modèle      | 1123,43          | 3                | 374,48           | 2,80     | 6,55            |
| Erreur expérimentale  | 613,23           | 10               | 61,32            |          |                 |
| residuelle            | 1736,65          | 13               | 133,59           |          |                 |

Tableau 10 : test de linéarité de  $\text{Al}_2\text{O}_3$

| Source des variations | Somme des carrés | Degré de liberté | Variance estimée | F        | Valeur critique |
|-----------------------|------------------|------------------|------------------|----------|-----------------|
| Régression            | 2522764,76       | 1                | 2522764,76       | 16965,01 | 10,04           |
| Erreur de modèle      | 2310,74          | 3                | 770,25           | 2,64     | 6,55            |
| Erreur expérimentale  | 1487,04          | 10               | 148,70           |          |                 |
| residuelle            | 3797,78          | 13               | 292,14           |          |                 |

Tableau 11 : test de linéarité de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$

### Interprétation des Résultats

#### **Test sur la régression :**

La valeur de  $F$  calculé pour la régression est supérieur au  $F$  des tables pour un  $\text{ddl}=1$  (correspondant aux degrés de liberté de la variabilité due à la régression) et  $p(n-1) \text{ ddl}=10$  (correspondant aux degrés de liberté de la variabilité résiduelle). Cela signifie que lorsqu'on applique a priori le modèle linéaire  $y=b+a \cdot x$  la pente 'a' est significative. Il y a donc une relation significative entre les deux paramètres étudiés à savoir la concentration et l'intensité.

#### **Test sur la non-linéarité :**

On a  $F$  observé pour l'aspect non linéaire est inférieur au  $F$  des tables pour  $(p-2)\text{ddl}=3$  (correspondant aux degrés de liberté de la variabilité due à l'aspect non linéaire de la variabilité) et  $p(n-1) \text{ ddl}=10$  (correspondant aux degrés de liberté de la variabilité résiduelle). Cela signifie que la distribution des  $Y$  ne s'écarte pas significativement du modèle linéaire utilisé a priori, et que la relation entre  $X$  et  $Y$  doit donc être considérée comme linéaire.

### **3. la limite de détection (L.D) :**

#### Méthode issue de l'étude de la linéarité

La limite de détection est déterminée à partir des résultats obtenus du test de linéarité qui ont permis de calculer les paramètres de la fonction d'étalonnage  $a, b$  et  $s(b)$ , 'formule page 17'

| éléments | b | s(b) | a | LD ( % ) |
|----------|---|------|---|----------|
|----------|---|------|---|----------|

|                                |           |         |          |       |
|--------------------------------|-----------|---------|----------|-------|
| SiO <sub>2</sub>               | 3017,79   | 121,20  | 871,66   | 3,879 |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 127,31    | 7,71    | 340,58   | 0,442 |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 70,27     | 9,32    | 468,99   | 0,209 |
| CaO                            | -61422,92 | 2038,28 | 4876,34  | 1,254 |
| MgO                            | 581,11    | 20,00   | 188,60   | 3,399 |
| SO <sub>3</sub>                | 561,73    | 12,81   | 642,24   | 0,935 |
| K <sub>2</sub> O               | 1181,18   | 283,18  | 15647,23 | 0,130 |

Tableau 12 : limites de détections des éléments du cru

#### 4. la limite de quantification (L.Q) :

La limite de quantification est déterminée à partir des résultats obtenus du test de linéarité qui ont permis de calculer les paramètres de la fonction d'étalonnage a , b et s(b) 'formule page 17'

| Eléments                       | LQ (%) |
|--------------------------------|--------|
| SiO <sub>2</sub>               | 4,853  |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0,600  |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0,349  |
| CaO                            | 4,180  |
| MgO                            | 4,141  |
| SO <sub>3</sub>                | 1,074  |
| K <sub>2</sub> O               | 0,256  |

Tableau 13: limites de quantifications des éléments du cru

#### 5. Domaine d'application

La méthode est applicable au cru dont la concentration en chaque éléments est inclus dans les intervalles représenté dans le tableau ci-dessous :

| éléments                       | Domaine de linéarité |
|--------------------------------|----------------------|
| SiO <sub>2</sub>               | [3,5 ; 22]           |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | [0 ,2 ; 4,5]         |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | [0,1 ; 3]            |
| CaO                            | [35 ; 52]            |
| MgO                            | [0,1 ; 5]            |
| SO <sub>3</sub>                | [0,1 ; 1,5]          |
| K <sub>2</sub> O               | [0,2 ; 2,5]          |

Tableau 14 : domaine d'application de la méthode

#### 6. Tests de fidélité

Pour evaluer la fidélité on calcule le coefficient de variation de répétabilité et de reproductibilité et on le compare à 2%.les resulats de verification de ce critéré est représentées dans les tableaux ci-dessous :



| Essais                         | Série1 | série2 |
|--------------------------------|--------|--------|
| 1                              | 13,570 | 13,260 |
| 2                              | 13,24  | 13,600 |
| 3                              | 13,280 | 13,550 |
| 4                              | 13,36  | 13,470 |
| 5                              | 13,23  | 13,480 |
| Moyenne                        | 13,34  | 13,47  |
| Ecart-type                     | 0,14   | 0,13   |
| Ecart type de répétabilité     | 0,135  |        |
| Ecart type intergroupe         | 0,023  |        |
| Ecart type de reproductibilité | 0,137  |        |
| C V de répétabilité            | 1,008  |        |
| C V de reproductibilité        | 1,023  |        |

Tableau 15 : résultats du test de fidélité SiO<sub>2</sub>  
CaO

| Essais                         | Série1 | série2 |
|--------------------------------|--------|--------|
| 1                              | 3,530  | 3,540  |
| 2                              | 3,53   | 3,570  |
| 3                              | 3,530  | 3,570  |
| 4                              | 3,52   | 3,550  |
| 5                              | 3,48   | 3,570  |
| Moyenne                        | 3,518  | 3,560  |
| Ecart-type                     | 0,022  | 0,0141 |
| ecart type de répétabilité     | 0,018  |        |
| ecart type intergroupe         | 0,002  |        |
| ecart type de reproductibilité | 0,018  |        |
| C V de répatabilité            | 0,506  |        |
| C V de reproductibilité        | 0,510  |        |

Tableau 17 : résultats du test de fidélité Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

| Essais                         | Série1 | série2 |
|--------------------------------|--------|--------|
| 1                              | 42,52  | 42,56  |
| 2                              | 42,63  | 42,33  |
| 3                              | 42,62  | 42,32  |
| 4                              | 42,61  | 42,28  |
| 5                              | 42,31  | 42,48  |
| Moyenne                        | 42,54  | 42,39  |
| Ecart-type                     | 0,14   | 0,12   |
| ecart type de répétabilité     | 0,127  |        |
| ecart type intergroupe         | 0,026  |        |
| ecart type de reproductibilité | 0,130  |        |
| C V de répatabilité            | 0,300  |        |
| C V de reproductibilité        | 0,306  |        |

Tableau 16 : résultats du test de fidélité

| Essais                         | Série1 | série2 |
|--------------------------------|--------|--------|
| 1                              | 2,150  | 2,130  |
| 2                              | 2,150  | 2,100  |
| 3                              | 2,160  | 2,070  |
| 4                              | 2,17   | 2,070  |
| 5                              | 2,12   | 2,080  |
| Moyenne                        | 2,150  | 2,090  |
| Ecart-type                     | 0,019  | 0,0255 |
| ecart type de répétabilité     | 0,022  |        |
| ecart type intergroupe         | 0,004  |        |
| ecart type de reproductibilité | 0,023  |        |
| C V de répatabilité            | 1,043  |        |
| C V de reproductibilité        | 1,064  |        |

Tableau 18: résultats du test de fidélité

### Interprétation

On constate que pour la majorité des éléments on a les coefficients de variation de répétabilité  $C V < 2 \%$  et aussi les coefficients de variation de reproductibilité  $C V < 2 \%$ .



Alors on peut dire que la méthode du dosage de cru par spectrométrie fluorescence X est fidèle/

### **7. La justesse :**

La justesse est l'écart systématique d'une valeur obtenue par rapport à une valeur considérée comme exacte, écart de mesure.

Comparaison de la teneur des éléments donnée par essai inter laboratoire par rapport à la valeur moyenne d'une série de 10 essais réalisée dans des conditions de répétabilité.

On a utilisé la comparaison des moyennes via le test de student et en utilisant l'utilitaire d'analyse sur Excel ;et on calcule l'écart de justesse ou le bias.les résultats sont représentés dans le tableau ci-dessous :

| Essais            | SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | CaO    | MgO   | SO <sub>3</sub> | K <sub>2</sub> O |
|-------------------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------|-------|-----------------|------------------|
| 1                 | 13,57            | 3,59                           | 2,10                           | 43,01  | 1,01  | 0,14            | 0,87             |
| 2                 | 13,47            | 3,69                           | 2,10                           | 42,34  | 1,12  | 0,09            | 0,86             |
| 3                 | 13,68            | 3,65                           | 2,06                           | 42,23  | 1,06  | 0,12            | 0,90             |
| 4                 | 13,65            | 3,66                           | 2,08                           | 42,31  | 0,86  | 0,10            | 0,87             |
| 5                 | 13,71            | 3,73                           | 2,07                           | 42,48  | 0,88  | 0,09            | 0,84             |
| 6                 | 13,53            | 3,68                           | 2,09                           | 42,56  | 0,89  | 0,10            | 0,84             |
| 7                 | 13,63            | 3,60                           | 2,08                           | 42,42  | 0,89  | 0,09            | 0,83             |
| 8                 | 13,70            | 3,63                           | 2,11                           | 42,91  | 0,90  | 0,09            | 0,87             |
| 9                 | 13,51            | 3,56                           | 2,12                           | 42,48  | 0,92  | 0,10            | 0,89             |
| 10                | 13,39            | 3,55                           | 2,10                           | 42,73  | 0,90  | 0,09            | 0,92             |
| moyenne           | 13,58            | 3,634                          | 2,091                          | 42,547 | 0,943 | 0,101           | 0,869            |
| Ecart type        | 0,102            | 0,056                          | 0,018                          | 0,246  | 0,084 | 0,016           | 0,027            |
| Valeur référence  | 13,51            | 3,66                           | 2,08                           | 42,69  | 0,95  | 0,11            | 0,88             |
| t calculé         | 2,29             | 1,47                           | 1,98                           | 1,84   | 0,26  | 1,81            | 1,29             |
| t théorique       | 2,26             | 2,26                           | 2,26                           | 2,26   | 2,26  | 2,26            | 2,26             |
| Ecart de justesse | 0,005            | 0,007                          | 0,005                          | 0,003  | 0,007 | 0,081           | 0,0125           |





|          |        |        |        |        |        |        |        |
|----------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| justesse | 99,994 | 99,992 | 99,994 | 99,996 | 99,992 | 99,918 | 99,987 |
|----------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|

Tableau 19: résultats du test de justesse

▪ **Interprétation :**

D'après les résultats obtenus on a pour tout les éléments  $t$  calculé  $< t$  théorique alors on peut conclure que les moyennes sont homogènes.

Après avoir calculer l'écart de justesse à partir de la relation  $E.J = (\text{valeur de référence-moyenne})/\text{valeur de référence}$  on constate que pour tout les éléments on a Ecart de justesse est inférieur à 2%. Alors on peut confirmer que la méthode du dosage de tous les éléments du cru par spectrométrie fluorescence X est juste.

**8. la sensibilité**

La sensibilité est le rapport de la variation de la valeur d'information de la méthode d'analyse à la variation de la grandeur (concentration) en analyte .

| Elements                       | Sensibilité (unité de signal / %) |
|--------------------------------|-----------------------------------|
| SiO <sub>2</sub>               | 871,66                            |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 340,58                            |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 468,99                            |
| CaO                            | 4876,340                          |
| MgO                            | 188,603                           |
| SO <sub>3</sub>                | 642,24                            |
| K <sub>2</sub> O               | 15647,227                         |

Tableau 20: résultats du test de la sensibilité

N .B : le calcul de la sensibilité a été fait à partir de la formule p .18

D'après les résultats représentés dans le tableau on peut dire que la méthode de dosage du cru par spectrométrie fluorescence X à une bonne sensibilité.

**9. la robustesse :**

Les cartes de contrôle permettent de visualiser la stabilité des résultats d'analyses dans le temps. Pour vérifier cela nous avons représenté les résultats d'analyse effectué toute au long d'une année et qui entre dans le contrôle interne du spectromètre, sous forme de cartes de contrôle.

Avant de tracer les carte de contrôle on a vérifiée pour tout les éléments du cru la normalité des résultats ,et on a trouvé qu'ils suivent la loi normale en se basant sur le test de chapiro et wilk

Les résultats d'analyses ainsi que les limites supérieures et inférieures de contrôles sont représentés dans le tableau ci-dessous :



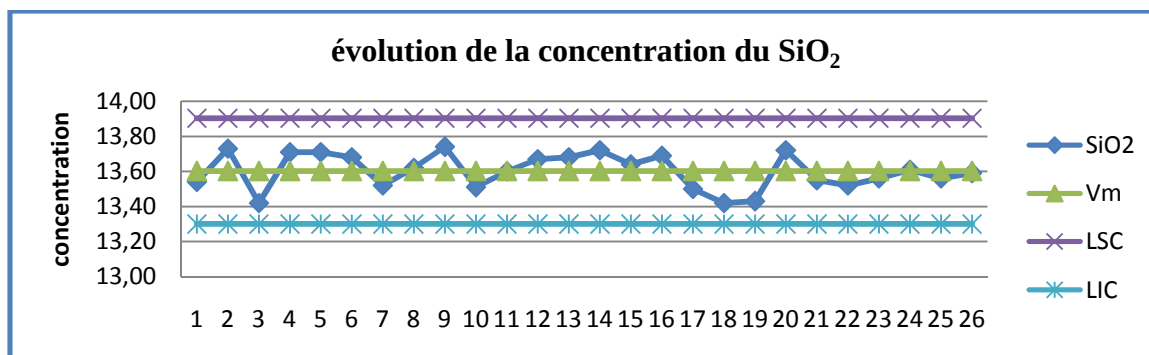
|                | SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | CaO    | MgO   | SO <sub>3</sub> | K <sub>2</sub> O |
|----------------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------|-------|-----------------|------------------|
| 1              | 13,54            | 3,62                           | 2,13                           | 42,40  | 1,03  | 0,09            | 0,83             |
| 2              | 13,73            | 3,68                           | 2,09                           | 42,59  | 0,92  | 0,09            | 0,82             |
| 3              | 13,42            | 3,54                           | 2,13                           | 42,46  | 1,10  | 0,06            | 0,82             |
| 4              | 13,71            | 3,56                           | 2,09                           | 42,47  | 0,93  | 0,05            | 0,83             |
| 5              | 13,71            | 3,63                           | 2,13                           | 42,67  | 1,09  | 0,08            | 0,82             |
| 6              | 13,68            | 3,61                           | 2,12                           | 42,59  | 0,96  | 0,10            | 0,82             |
| 7              | 13,52            | 3,60                           | 2,10                           | 42,42  | 1,02  | 0,12            | 0,82             |
| 8              | 13,62            | 3,54                           | 2,12                           | 42,39  | 1,10  | 0,11            | 0,81             |
| 9              | 13,74            | 3,60                           | 2,13                           | 42,60  | 0,97  | 0,07            | 0,81             |
| 10             | 13,51            | 3,55                           | 2,12                           | 42,42  | 0,95  | 0,06            | 0,82             |
| 11             | 13,60            | 3,59                           | 2,09                           | 42,88  | 1,07  | 0,09            | 0,82             |
| 12             | 13,67            | 3,56                           | 2,11                           | 42,58  | 0,95  | 0,09            | 0,82             |
| 13             | 13,68            | 3,55                           | 2,09                           | 42,56  | 0,94  | 0,10            | 0,84             |
| 14             | 13,72            | 3,65                           | 2,12                           | 42,83  | 1,08  | 0,07            | 0,83             |
| 15             | 13,64            | 3,53                           | 2,07                           | 42,74  | 0,95  | 0,10            | 0,85             |
| 16             | 13,69            | 3,56                           | 2,08                           | 42,81  | 0,98  | 0,12            | 0,84             |
| 17             | 13,50            | 3,58                           | 2,09                           | 42,38  | 1,07  | 0,12            | 0,85             |
| 18             | 13,42            | 3,53                           | 2,08                           | 42,73  | 1,06  | 0,09            | 0,84             |
| 19             | 13,43            | 3,57                           | 2,07                           | 42,46  | 1,02  | 0,09            | 0,84             |
| 20             | 13,72            | 3,61                           | 2,10                           | 42,66  | 1,01  | 0,06            | 0,84             |
| 21             | 13,55            | 3,63                           | 2,07                           | 42,38  | 0,94  | 0,07            | 0,85             |
| 22             | 13,52            | 3,69                           | 2,06                           | 42,38  | 0,96  | 0,08            | 0,83             |
| 23             | 13,56            | 3,56                           | 2,11                           | 42,43  | 0,84  | 0,09            | 0,83             |
| 24             | 13,61            | 3,71                           | 2,14                           | 42,50  | 0,81  | 0,07            | 0,83             |
| 25             | 13,56            | 3,59                           | 2,07                           | 42,71  | 1,02  | 0,12            | 0,82             |
| 26             | 13,59            | 3,69                           | 2,13                           | 42,55  | 1,12  | 0,09            | 0,82             |
| valeur moyenne | 13,60            | 3,60                           | 2,10                           | 42,56  | 1,00  | 0,09            | 0,83             |
| Ecart-type     | 0,100            | 0,053                          | 0,024                          | 0,153  | 0,079 | 0,020           | 0,012            |
| LSC            | 13,902           | 3,755                          | 2,173                          | 43,021 | 1,233 | 0,148           | 0,864            |



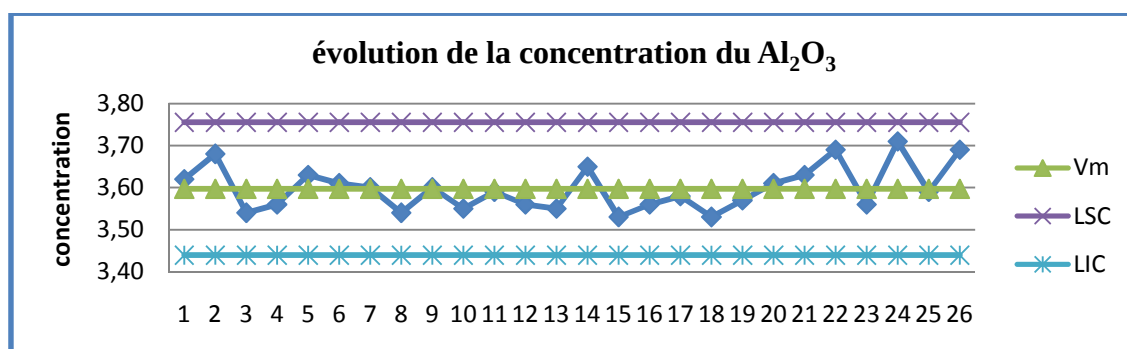
|     |        |       |       |        |       |       |       |
|-----|--------|-------|-------|--------|-------|-------|-------|
| LIC | 13,301 | 3,439 | 2,030 | 42,101 | 0,759 | 0,027 | 0,794 |
|-----|--------|-------|-------|--------|-------|-------|-------|

Tableau 21 : résultats de l'élaboration de carte de contrôle

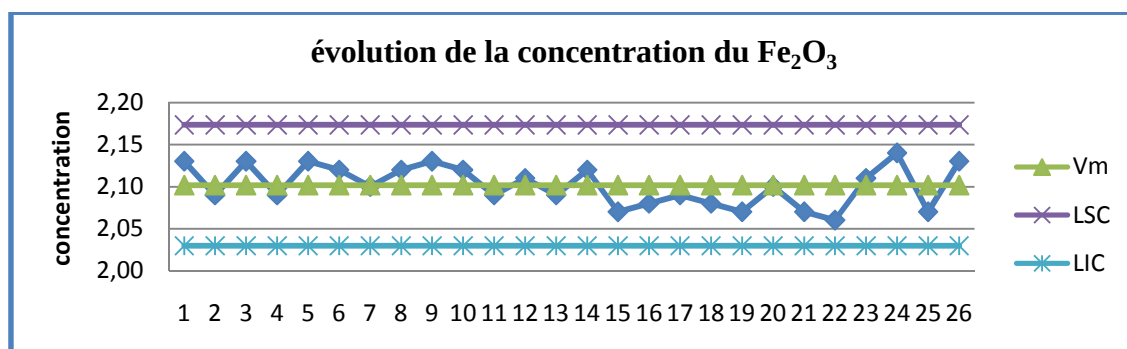
Avec les cartes de contrôles représentés ci-dessous on peut voir l'évolution de la concentration des éléments avec le temps :



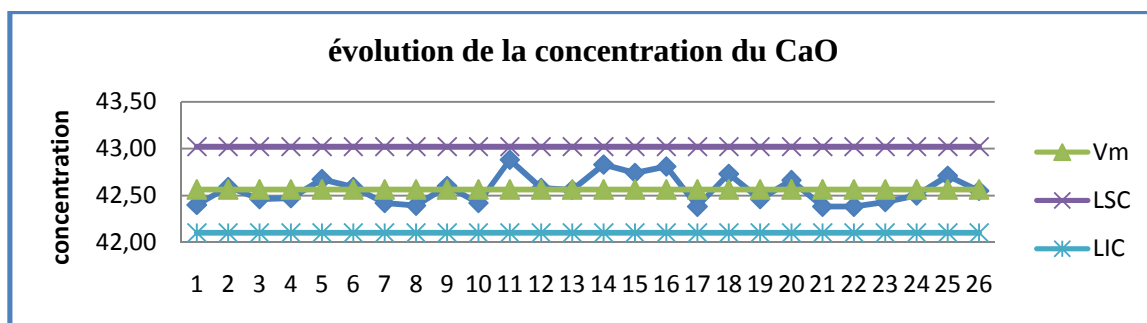
Graph 8 : Carte de contrôle des résultats de  $\text{SiO}_2$



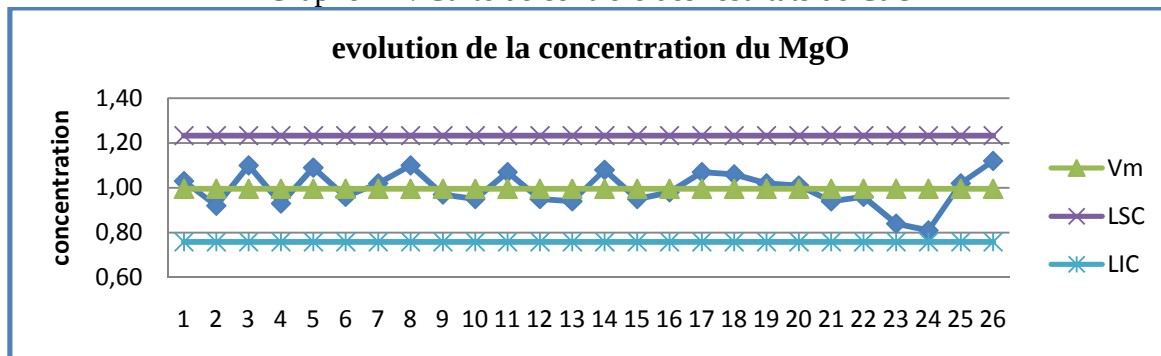
Graph 9 : Carte de contrôle des résultats de  $\text{Al}_2\text{O}_3$



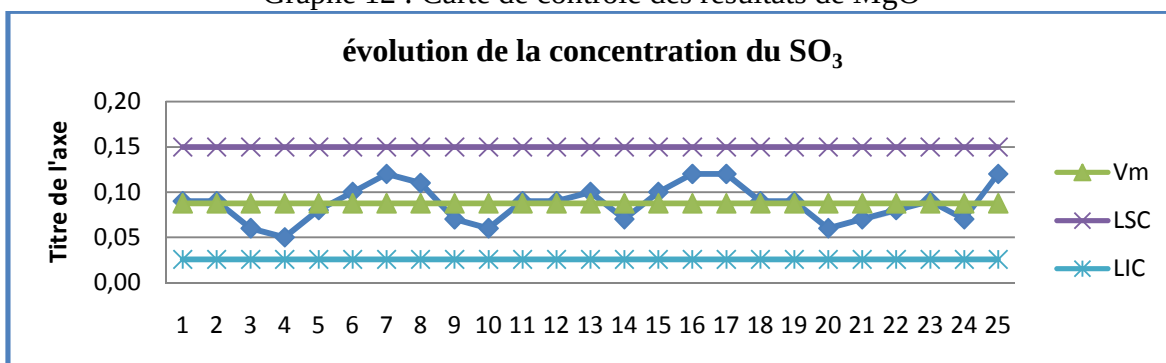
Graph 10 : Carte de contrôle des résultats de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$



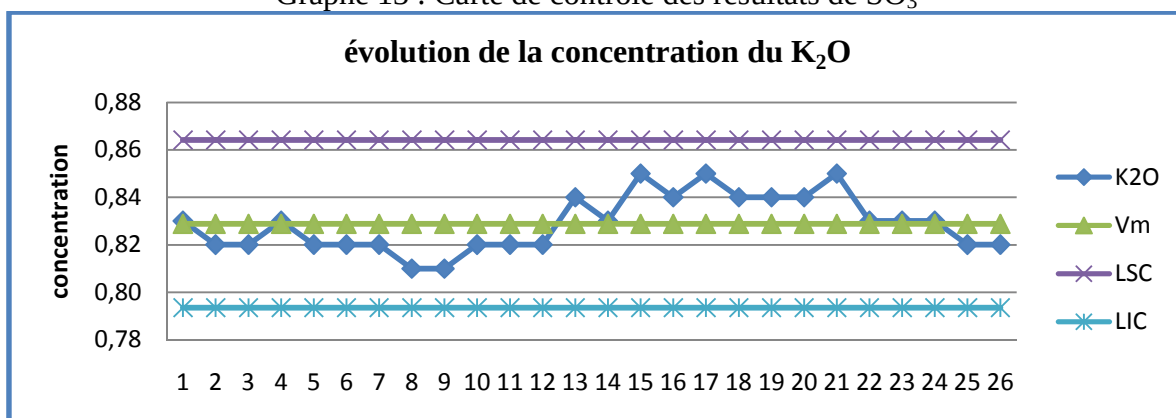
Graph 11 : Carte de contrôle des résultats de CaO



Graph 12 : Carte de contrôle des résultats de MgO



Graph 13 : Carte de contrôle des résultats de SO<sub>3</sub>



Graph 14 : Carte de contrôle des résultats de K<sub>2</sub>O

### Interprétation



D'après les cartes de contrôles ci-dessus on peut dire que le dosage des éléments de cru par spectrométrie est sous contrôle statistique parce qu'on a ni points hors contrôles ni phénomène de séries ; sauf pour le  $K_2O$  ou on peut voir que l'évolution n'est pas régulière.

Donc la méthode est globalement robuste.

**Conclusion :**

*Après avoir évalué tout les critères de validation on peut conclure que la méthode de dosage du cru par spectrométrie fluorescence X est valide et que les résultats donnés sont fiables puisque :*

*La linéarité de la méthode est prouvée par le test de régression et l'erreur de modèle dans le domaine choisi.*

*Les essais de répétabilité et de reproductibilité sur un échantillon de cru sont inclus entre les limites de répétabilité et de reproductibilité.*

*La méthode est sensible aux faibles variations de concentration.*

*L'interprétation de la carte de contrôle permet de juger que la méthode est stable et par conséquent, elle est robuste.*



## **Chapitre IV: Validation du dosage du cru par spectrométrie à rayon gamma**

- ④ **Introduction**
- ④ **Présentation des tests statistiques**
- ④ **Résultats et discussion**



## I. Introduction :

Dans le but d'assurer la qualité de son ciments la cimenterie de Safi a mit en place un analyseur en ligne à rayon gamma. Il contrôle chaque minute la composition du mélange de matières premières constituant le cru.

L'emplacement de l'analyseur après les silos de stockage de matières premières et avant le broyeur cru, précisément sur le convoyeur reliant les deux permet de mieux maîtriser la régularité du cru puisqu'il fait une analyse en ligne qui n'a pas besoin ni d'échantillonnage ni de mode opératoire particulier. ce qui permet d'anticiper les non conformités et lancer des actions correctives au temps nécessaire.

Étant donnée que l'analyseur à rayon gamma à été étalonné on se référant aux analyses données par la spectrométrie de fluorescence X et pour pouvoir juger la fiabilité des résultats de l'analyseur il s'avère nécessaire de faire une comparaison des résultats issues des deux méthodes d'analyses en se basant sur des tests statistique afin de vérifier l'homogénéité des résultats.

Pour se faire il faut dans un premier temps vérifier que la distribution des données suit une loi normale, ensuite tester l'homogénéité des variances et enfin celle des moyennes.

## II. Présentation des tests statistiques :

### 1. Test de normalité :

Avant d'entamer une étude statistique et pour pouvoir utiliser un certain nombre de test, il faut s'assurer que la population étudiée suit une loi normale (gaussienne). On trouve beaucoup de test pour vérifier la normalité tels que la droite d'Henry, test de Kolmogorov-Smirnov et Le test de Shapiro-Wilk.

Dans cette étude on a opté pour le test de Shapiro –Wilk. Le calcul été fait par le logiciel statistique minitab.

La règle du test est la suivante :

- Si  $p\text{-value} > \alpha$  t on accepte, au risque choisi, l'hypothèse de normalité de la série de mesure.
- Si  $p\text{-value} < \alpha$  t on rejette l'hypothèse de normalité de la série de mesure.

### 2. Test d'homogénéité des variances :

Une fois qu'on a déterminé la nature de la distribution de la population étudié on passe au test paramétrique pour comparer les variances. Ici on parle du test de Fisher .

#### Test de Fisher:

C'est un test d'égalité de deux variances.

#### \* Intérêt de la comparaison de deux variances :

D'abord dans la comparaison des moyennes, pour vérifier l'homogénéité des variances.



Pour comparer la précision de deux méthodes ou de deux séries de mesures. Nous disposons de deux séries,  $n_1$  et  $n_2$  mesures, extraites de deux populations à distribution normale. D'après les écarts types estimés  $S_1$  et  $S_2$ , on peut admettre l'hypothèse que les variances des populations sont égales.

**\* Méthode de comparaison :**

On calculera d'abord les deux écarts types  $S_1$  et  $S_2$ , puis on basera le test par le rapport  $F$  avec la plus grande variance au numérateur. D'où la règle générale :

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

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

Si  $F < F_{th}$ , les deux variances ne diffèrent pas significativement.

Si  $F \geq F_{th}$ , les deux variances diffèrent significativement.

**3. Test d'homogénéité des moyennes :**

Maintenant qu'on a vérifié l'homogénéité des variances ; on passe à la vérification de l'homogénéité des moyennes via le test de student :

**Test de student :**

C'est un test d'égalité de deux moyennes. Il est utilisé pour comparer la précision de deux méthodes ou de deux séries de mesures.

Nous disposons de deux séries, de  $n_1$  et  $n_2$  mesures, extraites de deux populations à distribution normale. D'après les écarts types estimés  $S_1$  et  $S_2$ , on peut admettre l'hypothèse que les moyennes  $m_1$  et  $m_2$  des populations sont égales.

**\* Méthode de comparaison :**

On calculera d'abord les deux écarts types  $S_1$  et  $S_2$ , puis on se basera sur la formule suivante :

$$t_{cal} = \frac{m_1 - m_2}{\sqrt{s^2 \left( \frac{1}{n_1} + \frac{1}{n_2} \right)}}$$

$$\text{Avec } S^2 = \frac{v_1 S_1^2 + v_2 S_2^2}{v_1 + v_2}$$

$v_1 = n_1 - 1$  est le ddl de la population 1 et  $n_1$  est le nombre de mesure.

$v_2 = n_2 - 1$  est le ddl de la population 2 et  $n_2$  est le nombre de mesure.





Cette statistique est comparée à la valeur critique  $t_{th}$  de student donnée par la table à l'intersection de la colonne de  $\alpha$  (le niveau de confiance) et la ligne  $(n_1+n_2-2)$  ddl .

Si  $t_{cal} < t_{th}$ , les deux moyennes ne diffèrent pas significativement.

Si  $t_{cal} \geq t_{th}$ , les deux moyennes diffèrent significativement.

### III. Résultats et discussion :

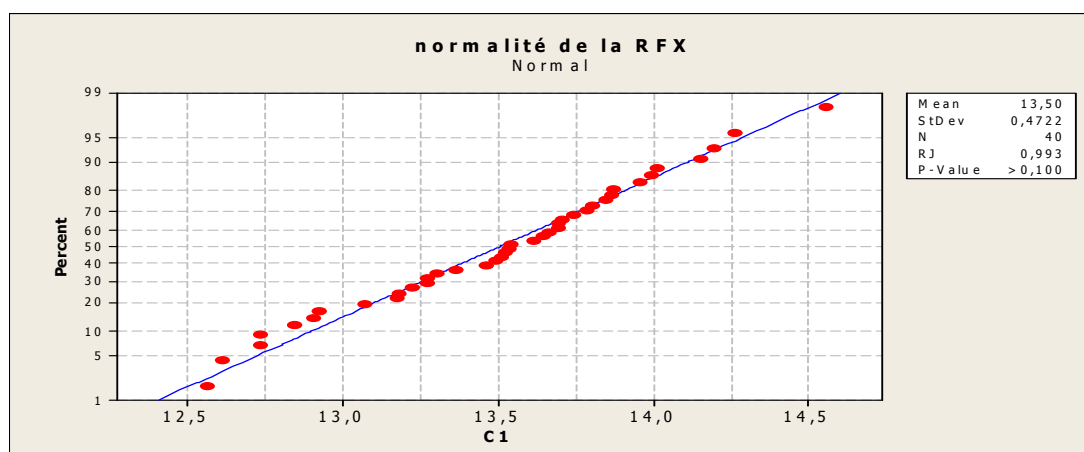
#### 1. Test de normalité :

Pour tester la normalité de la distribution on a pris les résultats d'analyse du cru avec la spectrométrie de fluorescence X .Le tableau ci-dessous regroupe les données obtenus par l'analyses de 40 échantillons pour l'element  $SiO_2$  .

|     |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |
|-----|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| RFX | 13,8 | 13,7 | 14,0 | 13,6 | 13,5 | 13,3 | 13,6 | 13,3 | 13,2 | 12,9 | 12,9 | 13,5 | 13,5 | 14,3 |
|     | 14,2 | 14,5 | 13,9 | 13,7 | 13,9 | 13,5 | 12,7 | 13,1 | 13,2 | 12,7 | 13,8 | 13,5 | 13,4 |      |
|     | 13,8 | 13,7 | 13,4 | 13,9 | 14,2 | 13,7 | 12,6 | 13,2 | 12,8 | 12,6 | 13,7 | 13,3 | 13,9 |      |

Tableau 22 : résultats d'analyse du cru par SFX pour le test de normalité.

Le calcul est fait par le logiciel statistique minitab le graphe ci-dessous illustre la distribution des données avec  $\alpha=0,05$



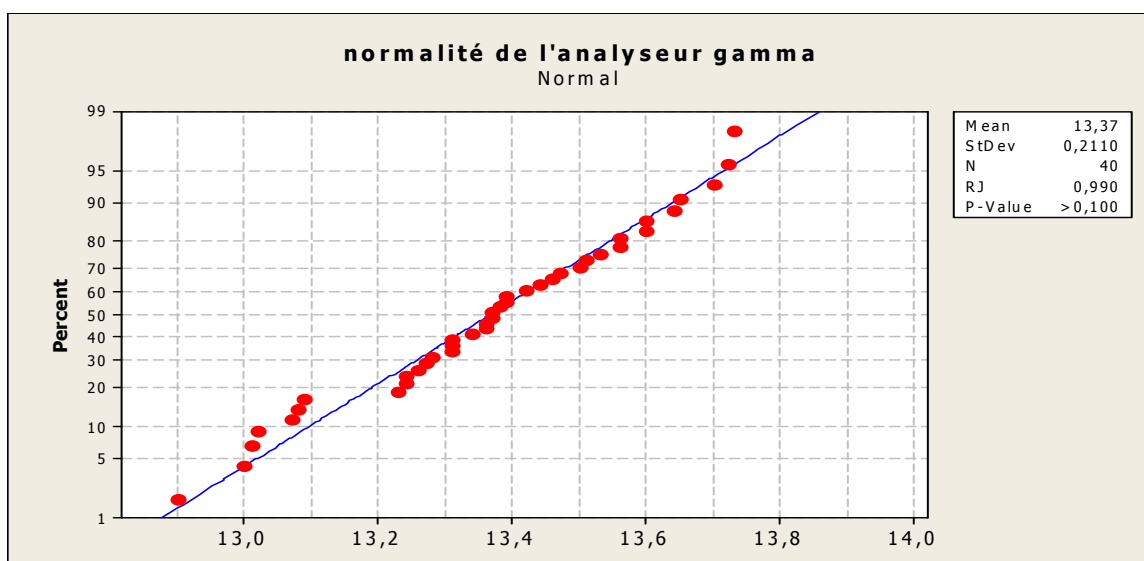
Graphe 15 : droite du test de Shapiro-wilk de SFX



les données de l'analyse du cru avec la spectrométrie gamma sont regroupées dans le tableau ci-dessous :

|       |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |
|-------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| GAMMA | 13,1 | 13,1 | 13,3 | 13,3 | 13,4 | 13,0 | 13,4 | 13,5 | 13,7 | 13,6 | 13,7 | 13,3 | 13,3 | 13,5 |
|       | 13,0 | 13,0 | 13,5 | 13,5 | 13,3 | 13,2 | 13,4 | 13,6 | 13,6 | 13,2 | 13,7 | 13,5 | 13,4 |      |
|       | 12,9 | 13,1 | 13,4 | 13,4 | 13,2 | 13,4 | 13,4 | 13,6 | 13,6 | 13,6 | 13,3 | 13,3 | 13,4 |      |

Tableau 23: résultats d'analyse du cru par analyseur gamma pour test de normalité



Graph 16 : droite du test de shapiro-wilk de l'analyseur gamma

Les deux populations étudiées suivent une loi de distribution normale puisque p-value est supérieur à  $\alpha$ . On a fait ce test pour tous les éléments du cru et on a les mêmes résultats

Alors on peut appliquer nos tests pour la comparaison des variances et des moyennes.

## 2. Homogénéité des variances et des moyennes :

Pour évaluer l'homogénéité des variances et des moyennes on a travaillé sur les moyennes de 5 stocks de matière première. les résultats d'analyses sont représentée dans les tableaux ci-dessous :

|             |    | SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | CaO   | MgO  | SO <sub>3</sub> | K <sub>2</sub> O | Na <sub>2</sub> O |
|-------------|----|------------------|--------------------------------|--------------------------------|-------|------|-----------------|------------------|-------------------|
| Moyenne SFX | S1 | 13,23            | 3,05                           | 1,97                           | 40,78 | 1,11 | 0,08            | 0,76             | 0,10              |
|             | S2 | 13,21            | 3,13                           | 2,10                           | 42,53 | 1,40 | 0,07            | 0,80             | 0,11              |
|             | S3 | 13,27            | 3,37                           | 2,19                           | 40,91 | 1,89 | 0,06            | 0,85             | 0,13              |
|             | S4 | 13,20            | 3,29                           | 2,00                           | 42,25 | 1,75 | 0,07            | 0,98             | 0,11              |
|             | S5 | 12,28            | 3,15                           | 1,77                           | 39,74 | 1,48 | 0,10            | 0,86             | 0,10              |

Tableau 24 : résultats d'analyse du cru par SFX

|               |    | SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | CaO   | MgO  | SO <sub>3</sub> | K <sub>2</sub> O | Na <sub>2</sub> O |
|---------------|----|------------------|--------------------------------|--------------------------------|-------|------|-----------------|------------------|-------------------|
| Moyenne GAMMA | S1 | 13,38            | 3,04                           | 2,03                           | 43,13 | 1,07 | 0,04            | 0,82             | 0,06              |
|               | S2 | 13,52            | 3,10                           | 2,06                           | 42,85 | 1,17 | 0,06            | 0,82             | 0,04              |
|               | S3 | 13,42            | 3,32                           | 2,10                           | 42,00 | 1,71 | 0,08            | 0,88             | 0,03              |
|               | S4 | 13,36            | 3,25                           | 2,01                           | 42,34 | 1,39 | 0,11            | 0,97             | 0,04              |
|               | S5 | 13,06            | 3,23                           | 1,97                           | 42,56 | 1,51 | 0,08            | 0,94             | 0,10              |



Tableau 25: résultats d'analyse du cru par analyseur gamma

Pour calculer les valeurs des tests on a utilisé l'utilitaire d'analyse dans Excel .

Les résultats du test de Fisher et de student avec un niveau de confiance de 95 % sont représentés dans les tableaux ci-dessous :

|                              | SFX      | GAMMA    |
|------------------------------|----------|----------|
| Moyenne                      | 3,199    | 3,191    |
| Ecart type                   | 0,132    | 0,1147   |
| Variance                     | 1,74E-02 | 1,32E-02 |
| Observations                 | 5        | 5        |
| Degré de liberté             | 4        | 4        |
| Test d'égalité des variances |          |          |
| Statistique F                | 1,323    |          |
| F critique                   | 6,39     |          |
| Test d'égalité des moyennes  |          |          |
| Statistique t                | 0,32     |          |
| T critique                   | 2,77     |          |

|                              | SFX      | GAMMA    |
|------------------------------|----------|----------|
| Moyenne                      | 13,038   | 13,348   |
| Ecart type                   | 0,424    | 0,1717   |
| Variance                     | 1,80E-01 | 2,95E-02 |
| Observations                 | 5        | 5        |
| Degré de liberté             | 4        | 4        |
| Test d'égalité des variances |          |          |
| Statistique F                | 6,1      |          |
| F critique                   | 6,39     |          |
| Test d'égalité des moyennes  |          |          |
| Statistique t                | 2,56     |          |
| T critique                   | 2,77     |          |

Tableau 26: résultats test Fisher et student de SiO<sub>2</sub> Tableau 27: résultats test Fisher et student de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

|                              | SFX      | GAMMA    |
|------------------------------|----------|----------|
| Moyenne                      | 2,007    | 2,033    |
| Ecart type                   | 0,156    | 0,0497   |
| Variance                     | 2,43E-02 | 2,47E-03 |
| Observations                 | 5        | 5        |
| Degré de liberté             | 4        | 4        |
| Test d'égalité des variances |          |          |
| Statistique F                | 5,86     |          |
| F critique                   | 6,39     |          |
| Test d'égalité des moyennes  |          |          |
| Statistique t                | 0,54     |          |

|                              | SFX      | GAMMA    |
|------------------------------|----------|----------|
| Moyenne                      | 41,245   | 42,576   |
| Ecart type                   | 1,146    | 0,4383   |
| Variance                     | 1,31E+00 | 1,92E-01 |
| Observations                 | 5        | 5        |
| Degré de liberté             | 4        | 4        |
| Test d'égalité des variances |          |          |
| F                            | 6,84     |          |
| F tabule                     | 6,39     |          |
| Test d'égalité des moyennes  |          |          |
| Statistique t                | 0,23     |          |
| T critique                   | 2,77     |          |



|                   |      |
|-------------------|------|
| <i>T critique</i> | 2,77 |
|-------------------|------|

Tableau 28: résultats test Fisher et student de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$

|                              | SFX      | GAMMA    |
|------------------------------|----------|----------|
| <i>Moyenne</i>               | 1,527    | 1,368    |
| <i>Ecart type</i>            | 0,309    | 0,2596   |
| <i>Variance</i>              | 9,52E-02 | 6,74E-02 |
| <i>Observations</i>          | 5        | 5        |
| <i>Degré de liberté</i>      | 4        | 4        |
| Test d'égalité des variances |          |          |
| <i>Statistique F</i>         | 1,41     |          |
| <i>F critique</i>            | 6,39     |          |
| Test d'égalité des moyennes  |          |          |
| <i>Statistique t</i>         | 2,33     |          |
| <i>T critique</i>            | 2,77     |          |

Tableau 29: résultats test Fisher et student de  $\text{CaO}$

|                              | SFX      | GAMMA    |
|------------------------------|----------|----------|
| <i>Moyenne</i>               | 0,079    | 0,076    |
| <i>Ecart type</i>            | 0,016    | 0,0236   |
| <i>Variance</i>              | 2,42E-04 | 5,58E-04 |
| <i>Observations</i>          | 5        | 5        |
| <i>Degré de liberté</i>      | 4        | 4        |
| Test d'égalité des variances |          |          |
| <i>F</i>                     | 2,30     |          |
| <i>F tabule</i>              | 6,39     |          |
| Test d'égalité des moyennes  |          |          |
| <i>Statistique t</i>         | 0,23     |          |
| <i>T critique</i>            | 2,77     |          |

Tableau 30 : résultats test Fisher et student de  $\text{MgO}$

Tableau 31: résultats test Fisher et student de  $\text{SO}_3$

|                              | SFX      | GAMMA    |
|------------------------------|----------|----------|
| <i>Moyenne</i>               | 0,851    | 0,885    |
| <i>Ecart type</i>            | 0,082    | 0,0686   |
| <i>Variance</i>              | 6,76E-03 | 4,70E-03 |
| <i>Observations</i>          | 5        | 5        |
| <i>Degré de liberté</i>      | 4        | 4        |
| Test d'égalité des variances |          |          |
| <i>Statistique F</i>         | 1,438    |          |
| <i>F critique</i>            | 6,39     |          |
| Test d'égalité des moyennes  |          |          |
| <i>Statistique t</i>         | 2,17     |          |
| <i>T critique</i>            | 2,77     |          |

Tableau 32: résultats test Fisher et student de  $\text{K}_2\text{O}$

### **Interprétation :**

Les résultats des test de student et Fisher montrent que :

$F < F$  critique, les deux variances ne diffèrent pas significativement.

$t < t$  critique, les deux sont homogènes.

Alors on peut dire que au risque 5% les variances et les moyennes des deux méthodes sont homogènes.



---

**Conclusion :**

*D'après les tests représentés ci-dessus on peut confirmer que les résultats donnés par l'analyseur gamma sont comparable aux résultats de référence donnés par la spectrométrie de fluorescence X et par conséquent la méthode du dosage du cru par fluorescence est valide.*



# Conclusion

*Mon stage effectué au sein du laboratoire de Ciments du Maroc a été orientée vers :*

- *La validation du dosage de cru par spectrométrie fluorescence X*
- *La validation du dosage de cru par analyseur gamma*

*Cette tâche m'a permis d'appliquer l'ensemble de mon savoir faire acquis durant ma formation de master .Ainsi, nous avons prouvé que :*

- *Le domaine d'application est large.*
- *La linéarité ayant est prouvée*
- *La sensibilité est importante.*
- *Les limites de détection et de quantification sont très faibles.*
- *La Répétabilité est acceptable.*
- *La reproductibilité est prouvée.*
- *La carte de contrôle permet de juger que la méthode est stable.*
- *La méthode du dosage de cru par analyseur gamma est comparable à celle du spectrométrie fluorescence X.*

*Enfin ,nous pouvons conclure que cette méthode est apte pour l'analyse du cru.*



# *Annexe*





### (1) Test d'ANOVA

Analyse de la régression dans l'ANOVA est une méthode de calcul qui permet de découper la variabilité expliquée en deux parties:

La première partie contient la variabilité expliquée réellement par le modèle linéaire (SCEl)

La seconde partie contient la variabilité expliquée par la non linéarité de la relation (SCEnl)

$$SCE_t = SCE_l + SCE_{nl}$$

Le principe de la régression dans l'ANOVA est de tester ces deux parties de la variabilité factorielle (variabilité due à la régression et variabilité non linéaire) par rapport à la variabilité résiduelle.

| Source de variation | Somme des carrés des écarts | ddl    | Variance                                | F calculé                               | F théorique                       |
|---------------------|-----------------------------|--------|-----------------------------------------|-----------------------------------------|-----------------------------------|
| Régression          | $SCE_l(y)$                  | 1      | $s_l^2(y) = \frac{SCE_l(y)}{1}$         | $F_l = \frac{s_l^2(y)}{s_e^2(y)}$       | $F_{th}(ddl_l; ddl_e; \alpha)$    |
| Erreur de modèle    | $SCE_{nl}(y)$               | p-2    | $s_{nl}^2(y) = \frac{SCE_{nl}(y)}{p-2}$ | $F_{nl} = \frac{s_{nl}^2(y)}{s_e^2(y)}$ | $F_{th}(ddl_{nl}; ddl_e; \alpha)$ |
| Résiduelle          | $SCE_e(y)$                  | P(n-1) | $s_e^2(y) = \frac{SCE_e(y)}{p(n-1)}$    |                                         |                                   |
| Totale              | $SCE(y)$                    | np -1  |                                         |                                         |                                   |

Avec :

SCE : la somme des carrés d'écarts. ; ddl : degré de liberté

SCE l : La somme des carrés d'écarts de la variabilité due à la régression se calcule de la manière suivante:  $SCE_l = SPE / SCE_x$

SCE nl : La somme des carrés d'écarts de la variabilité non linéaire se calcule de la manière suivante:  $SCE_{nl} = SCE_t - SCE_l$

SPE : La somme des produits d'écarts se calcule de la manière suivante:

$SPE = \text{SOMME}((\text{zone des X} - \text{moyenne des X}) * (\text{zone des Y} - \text{moyenne des Y}))$

$SCE_x$  ; SCE t : La somme des carrés des écarts de Y;

Ce mode de calcul par Excel est fastidieux c'est pour cela on a utilisé des fonctions Excel qui facilitent le calcul et donnent des résultats précis

(1) : INDEX (DRITEREG (zone des Y ; zone des X ; VRAI ; VRAI) ; 5 ; 1)

(2) : (4)-(1)-(3)

(3) : LA SOMME DES SOMME.CARRES.ECARTS (zone des Y)

(4) : SOMME.CARRES.ECARTS (zone des Y)

### (2) Table de la Loi de Student

Valeur 't' de la variable de student t (v ; α)

|  |     |     |      |      |      |       |       |
|--|-----|-----|------|------|------|-------|-------|
|  | 0.2 | 0.1 | 0.05 | 0.02 | 0.01 | 0.005 | 0.001 |
|--|-----|-----|------|------|------|-------|-------|



|    |        |        |               |        |        |        |        |
|----|--------|--------|---------------|--------|--------|--------|--------|
| 1  | 3.0777 | 6.3137 | 12.706        | 31.821 | 63.656 | 127.32 | 636.58 |
| 2  | 1.8856 | 2.92   | 4.3027        | 6.9645 | 9.925  | 14.089 | 31.6   |
| 3  | 1.6377 | 2.3534 | 3.1824        | 4.5407 | 5.8408 | 7.4532 | 12.924 |
| 4  | 1.5332 | 2.1318 | <u>2.7765</u> | 3.7469 | 4.6041 | 5.5975 | 8.6101 |
| 5  | 1.4759 | 2.015  | 2.5706        | 3.3649 | 4.0321 | 4.7733 | 6.8685 |
| 6  | 1.4398 | 1.9432 | 2.4469        | 3.1427 | 3.7074 | 4.3168 | 5.9587 |
| 7  | 1.4149 | 1.8946 | 2.3646        | 2.9979 | 3.4995 | 4.0294 | 5.4081 |
| 8  | 1.3968 | 1.8595 | 2.306         | 2.8965 | 3.3554 | 3.8325 | 5.0414 |
| 9  | 1.383  | 1.8331 | 2.2622        | 2.8214 | 3.2498 | 3.6896 | 4.7809 |
| 10 | 1.3722 | 1.8125 | 2.2281        | 2.7638 | 3.1693 | 3.5814 | 4.5868 |
| 11 | 1.3634 | 1.7959 | 2.201         | 2.7181 | 3.1058 | 3.4966 | 4.4369 |
| 12 | 1.3562 | 1.7823 | 2.1788        | 2.681  | 3.0545 | 3.4284 | 4.3178 |
| 13 | 1.3502 | 1.7709 | 2.1604        | 2.6503 | 3.0123 | 3.3725 | 4.2209 |
| 14 | 1.345  | 1.7613 | 2.1448        | 2.6245 | 2.9768 | 3.3257 | 4.1403 |
| 15 | 1.3406 | 1.7531 | 2.1315        | 2.6025 | 2.9467 | 3.286  | 4.0728 |
| 16 | 1.3368 | 1.7459 | 2.1199        | 2.5835 | 2.9208 | 3.252  | 4.0149 |
| 17 | 1.3334 | 1.7396 | 2.1098        | 2.5669 | 2.8982 | 3.2224 | 3.9651 |
| 18 | 1.3304 | 1.7341 | 2.1009        | 2.5524 | 2.8784 | 3.1966 | 3.9217 |
| 19 | 1.3277 | 1.7291 | 2.093         | 2.5395 | 2.8609 | 3.1737 | 3.8833 |
| 20 | 1.3253 | 1.7247 | 2.086         | 2.528  | 2.8453 | 3.1534 | 3.8496 |

### (3) Table : Loi de Fisher-Snedecor

Valeur f de la variable de Fisher-Snedecor F ( $v_1$  ;  $v_2$ )

probabilité 0.05

|   |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |
|---|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
|   | 1      | 2      | 3      | 4      | 5      | 6      | 7      | 8      | 9      | 10     |
| 1 | 161.45 | 199.50 | 215.71 | 224.58 | 230.16 | 233.99 | 236.77 | 238.88 | 240.54 | 241.88 |



|    |             |       |       |             |       |       |       |       |       |       |
|----|-------------|-------|-------|-------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 2  | 18.51       | 19.00 | 19.16 | 19.25       | 19.30 | 19.33 | 19.35 | 19.37 | 19.38 | 19.40 |
| 3  | 10.13       | 9.55  | 9.28  | 9.12        | 9.01  | 8.94  | 8.89  | 8.85  | 8.81  | 8.79  |
| 4  | 7.71        | 6.94  | 6.59  | <u>6.39</u> | 6.26  | 6.16  | 6.09  | 6.04  | 6.00  | 5.96  |
| 5  | 6.61        | 5.79  | 5.41  | 5.19        | 5.05  | 4.95  | 4.88  | 4.82  | 4.77  | 4.74  |
| 6  | 5.99        | 5.14  | 4.76  | 4.53        | 4.39  | 4.28  | 4.21  | 4.15  | 4.10  | 4.06  |
| 7  | 5.59        | 4.74  | 4.35  | 4.12        | 3.97  | 3.87  | 3.79  | 3.73  | 3.68  | 3.64  |
| 8  | 5.32        | 4.46  | 4.07  | 3.84        | 3.69  | 3.58  | 3.50  | 3.44  | 3.39  | 3.35  |
| 9  | 5.12        | 4.26  | 3.86  | 3.63        | 3.48  | 3.37  | 3.29  | 3.23  | 3.18  | 3.14  |
| 10 | <b>4.96</b> | 4.10  | 3.71  | 3.48        | 3.33  | 3.22  | 3.14  | 3.07  | 3.02  | 2.98  |
| 11 | 4.84        | 3.98  | 3.59  | 3.36        | 3.20  | 3.09  | 3.01  | 2.95  | 2.90  | 2.85  |
| 12 | 4.75        | 3.89  | 3.49  | 3.26        | 3.11  | 3.00  | 2.91  | 2.85  | 2.80  | 2.75  |
| 13 | 4.67        | 3.81  | 3.41  | 3.18        | 3.03  | 2.92  | 2.83  | 2.77  | 2.71  | 2.67  |
| 14 | 4.60        | 3.74  | 3.34  | 3.11        | 2.96  | 2.85  | 2.76  | 2.70  | 2.65  | 2.60  |
| 15 | 4.54        | 3.68  | 3.29  | 3.06        | 2.90  | 2.79  | 2.71  | 2.64  | 2.59  | 2.54  |
| 16 | 4.49        | 3.63  | 3.24  | 3.01        | 2.85  | 2.74  | 2.66  | 2.59  | 2.54  | 2.49  |
| 17 | 4.45        | 3.59  | 3.20  | 2.96        | 2.81  | 2.70  | 2.61  | 2.55  | 2.49  | 2.45  |
| 18 | 4.41        | 3.55  | 3.16  | 2.93        | 2.77  | 2.66  | 2.58  | 2.51  | 2.46  | 2.41  |
| 19 | 4.38        | 3.52  | 3.13  | 2.90        | 2.74  | 2.63  | 2.54  | 2.48  | 2.42  | 2.38  |
| 20 | 4.35        | 3.49  | 3.10  | 2.87        | 2.71  | 2.60  | 2.51  | 2.45  | 2.39  | 2.35  |

(4) Valeur f de la variable de Fisher-Snedecor F (  $v_1$  ;  $v_2$  )

probabilité 0.01

|  |   |   |   |   |   |   |   |   |   |    |
|--|---|---|---|---|---|---|---|---|---|----|
|  | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
|--|---|---|---|---|---|---|---|---|---|----|



|    |         |         |         |         |         |         |         |         |         |         |
|----|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| 1  | 4052.18 | 4999.34 | 5403.53 | 5624.26 | 5763.96 | 5858.95 | 5928.33 | 5980.95 | 6022.40 | 6055.93 |
| 2  | 98.50   | 99.00   | 99.16   | 99.25   | 99.30   | 99.33   | 99.36   | 99.38   | 99.39   | 99.40   |
| 3  | 34.12   | 30.82   | 29.46   | 28.71   | 28.24   | 27.91   | 27.67   | 27.49   | 27.34   | 27.23   |
| 4  | 21.20   | 18.00   | 16.69   | 15.98   | 15.52   | 15.21   | 14.98   | 14.80   | 14.66   | 14.55   |
| 5  | 16.26   | 13.27   | 12.06   | 11.39   | 10.97   | 10.67   | 10.46   | 10.29   | 10.16   | 10.05   |
| 6  | 13.75   | 10.92   | 9.78    | 9.15    | 8.75    | 8.47    | 8.26    | 8.10    | 7.98    | 7.87    |
| 7  | 12.25   | 9.55    | 8.45    | 7.85    | 7.46    | 7.19    | 6.99    | 6.84    | 6.72    | 6.62    |
| 8  | 11.26   | 8.65    | 7.59    | 7.01    | 6.63    | 6.37    | 6.18    | 6.03    | 5.91    | 5.81    |
| 9  | 10.56   | 8.02    | 6.99    | 6.42    | 6.06    | 5.80    | 5.61    | 5.47    | 5.35    | 5.26    |
| 10 | 10.04   | 7.56    | 6.55    | 5.99    | 5.64    | 5.39    | 5.20    | 5.06    | 4.94    | 4.85    |
| 11 | 9.65    | 7.21    | 6.22    | 5.67    | 5.32    | 5.07    | 4.89    | 4.74    | 4.63    | 4.54    |
| 12 | 9.33    | 6.93    | 5.95    | 5.41    | 5.06    | 4.82    | 4.64    | 4.50    | 4.39    | 4.30    |
| 13 | 9.07    | 6.70    | 5.74    | 5.21    | 4.86    | 4.62    | 4.44    | 4.30    | 4.19    | 4.10    |
| 14 | 8.86    | 6.51    | 5.56    | 5.04    | 4.69    | 4.46    | 4.28    | 4.14    | 4.03    | 3.94    |
| 15 | 8.68    | 6.36    | 5.42    | 4.89    | 4.56    | 4.32    | 4.14    | 4.00    | 3.89    | 3.80    |
| 16 | 8.53    | 6.23    | 5.29    | 4.77    | 4.44    | 4.20    | 4.03    | 3.89    | 3.78    | 3.69    |
| 17 | 8.40    | 6.11    | 5.19    | 4.67    | 4.34    | 4.10    | 3.93    | 3.79    | 3.68    | 3.59    |
| 18 | 8.29    | 6.01    | 5.09    | 4.58    | 4.25    | 4.01    | 3.84    | 3.71    | 3.60    | 3.51    |
| 19 | 8.18    | 5.93    | 5.01    | 4.50    | 4.17    | 3.94    | 3.77    | 3.63    | 3.52    | 3.43    |
| 20 | 8.10    | 5.85    | 4.94    | 4.43    | 4.10    | 3.87    | 3.70    | 3.56    | 3.46    | 3.37    |

