



Master Sciences et Techniques  
**G**énie des **M**atériaux et des **P**rocédés

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

**Validation d'une méthode d'analyse  
de la fluorine dans le Clinker par potentiométrie**

Présenté par:

**Karai Oumaima**

Encadré par :

- Mr A Elghazouali
- Mr Ayadi abdelaziz

**Soutenu Le 21 Juin 2013 devant le jury composé de :**

- **Mme. Oufae sqalli.**
- **Mr. Ahmmed El Ghazouali.**
- **Mr. Bouchaib Ihssane.**

**Stage effectué à : Holcim Maroc (Fès)**





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

**G**énie des **M**atériaux et des **P**rocédés

**Nom et prénom: Karai Oumaima**

**Année Universitaire : 2012/2013**

**Titre: Validation d'une méthode d'analyse de la fluorine dans le clinker par potentiométrie**

### Résumé

La validation est l'ensemble des procédures destinées à démontrer que les résultats obtenus sont fiables et que la méthode est adoptée à l'application prévue. Toutes ces procédures passeront par des outils statistiques basés sur les tests d'hypothèses qui permettent de prendre des décisions à partir des résultats expérimentaux.

L'objectif de ce travail réalisé au laboratoire de HOLCIM, est la validation de la méthode d'analyse de la fluorine par potentiométrie, en vérifiant sa linéarité, sa fidélité, sa justesse ainsi que ses limites de détection et quantification.

En définitif, le présent stage de fin d'étude revêt un caractère de complément de formation en théorie, il m'a permis d'appliquer mes connaissances théoriques, de découvrir des divers aspects d'un problème et d'envisager des solutions pratiques.

**Mots clés :** Fluorine, linéarité, Fidélité, limite de détection et de quantification, justesse.



---

# DEDICACE

## *A mes chers parents :*

*Pour la peine et les sacrifices consentis pour mon éducation. Mon amour et ma profonde reconnaissance ne sauraient être exprimés dans ce travail.*

## *A mes chers frères et sœurs :*

*En témoignage de leur soutien, amour et de leur affection, qu'ils trouvent ici l'expression de ma profonde gratitude.*

## *A tous les membres de la famille :*

*Qu'ils trouvent ici l'expression de mon profond respect.*

## *A tous mes amis :*

*Ma profonde reconnaissance ne pourrait être exprimée pour leur présence et leur soutien durant ces années d'étude.*

# REMERCIEMENTS



*Je tiens à remercier, dans un premier temps, toute l'équipe pédagogique de la FST et les intervenants professionnels responsables de la formation Master Génie des matériaux et des procédés, pour m'avoir prodigué une formation fondamentale de très bonne qualité.*

*Je remercie également mon encadrant le Pr Mr A.ElGhazouali et Mr A.AYADI chef du laboratoire de contrôle qualité de HOLCIM, pour l'aide et les conseils concernant les missions évoquées dans ce rapport, qu'ils m'ont apporté tout au long de la réalisation de ce rapport.*

*Que les membres de jury, le Pr El Ghazouali, le Pr Mme. O.Sqalli ainsi le Pr B.Ihssane, trouvent ici l'expression de ma profonde estime et ma gratitude pour avoir accepté de juger ce travail.*

*Je tiens à exprimer ma gratitude à tous ceux qui ont consacré leur temps et leur énergie afin de me faciliter le déroulement de ce stage, à savoir :  
La direction de HOLCIM et à sa tête Mr M.CHETTABI directeur générale de la société .*

*Je n'oublie pas de remercier tous le personnel de HOLCIM pour le soutien, respect et accueil qu'ils m'ont accordés.*

*Enfin, je voudrais remercier toutes les personnes qui ont contribué de loin ou de près à la réalisation de ce travail.*





# Introduction

Ces dernières années le Maroc a connu une immense croissance économique, il a lancé de nombreux projets de développement, le plan « émergence » est un bon exemple, ce qui justifie la forte demande sur le ciment.

Pour répondre à cette demande qui est en augmentation continue, il est indispensable de maîtriser le processus de fabrication du ciment, et d'adopter les nouvelles technologies dans ce domaine pour mieux se positionner dans un marché en perpétuelle concurrence.

L'industrie mondiale du ciment se focalise de plus en plus sur le perfectionnement de la productivité par la minimisation des coûts de fabrication du clinker (produit semi-fini) et du ciment tout en maintenant la qualité du produit final.

En effet, l'ajout des minéralisateurs (à faible quantité) dans le mélange des matières premières permet de diminuer la température de cuisson (ensemble des réactions aboutissant au clinker) et donc de réduire les dépenses énergétiques tout en maintenant la qualité du clinker fabriqué.

Mon stage effectué au sein du laboratoire de la cimenterie Holcim Fès, était une période précieuse pour découvrir de plus près le procédé de fabrication du ciment.

Actuellement le laboratoire accorde une nette importance à la validation et à l'évaluation des méthodes d'analyses, en ce sens que nous avons eu la chance de travailler sur un tel sujet (validation d'une méthode d'analyse de la fluorine par potentiométrie).

Ce rapport comporte trois parties : Un aperçu sur la cimenterie Holcim-Maroc, suivi du procédé de fabrication et contrôle de qualité de ciment, Dans la troisième partie, On présente la validation d'une méthode d'analyse de la fluorine par potentiométrie.



## I- Représentation générale de la société Holcim Maroc



### HOLCIM

été mise en

est située à 25 km au sud de Fès. Cette unité est construite selon les technologies les plus récentes dans le domaine de l'industrie de ciment. Cette unité a enregistré d'excellentes performances depuis son récent redémarrage notamment en matière de consommation calorifique et productivité. Le site est doté d'un système de management intégré (certification ISO 9001 et ISO 14001). De plus une extension de doublement de capacité a été construite en 2010 avec l'installation du nouveau broyeur « preka ». L'usine s'étend sur 230 hectares et produit actuellement trois types de ciment : le CPJ 35, 45 et 55.

### RAS EL MA

L'usine, qui a été mise en service en 1993,

Le site bénéficie de plusieurs avantages, entre autres :

- La disponibilité des matières premières en quantité et en qualité.
- La possibilité d'alimentation en eau et en énergie électrique.
- La qualité des terrains du point de vue fondation et écoulement de la production et l'approvisionnement de la cimenterie.

## II- Historique de HOLCIM Maroc

Le nom HOLCIM simple et facile à retenir : Hol rappelle les origines du Groupe (le village Holderbank), et CIM symbolise l'activité du ciment. Ce changement intervient alors que le groupe HOLCIM, l'actionnaire majoritaire a décidé d'unifier, dans le cadre d'une nouvelle stratégie de communication le nom de toutes ses filiales à travers le monde.

Voilà le développement de la société avec les années :

- 1980 : La création d'un centre d'ensachage à Fès de 0,5 Mt/an de capacité.
- 1989 : CIOR installe à Doukkarat (Fès) un centre de broyage d'une capacité de 350000 t/ an.



- 
- 1990 : CIOR lance la réalisation d'une unité de production de clinker à Ras El Ma.
  - 1993 : Mise en route de L'usine de Ras El Ma.
  - 1996 : Démarrage d'une Unité de broyage / ensachage à l'usine de REM.
  - 2000 : La démarche ISO 9001 et ISO 14001 a été mise en place à l'usine de FÈS REM pour garantir la maîtrise et l'amélioration continue de la quantité des produits et services ainsi que le respect de l'environnement.
  - 2001 : La mise en place de dispositif de traitement de combustibles de substitution et d'un laboratoire spécifique doté d'équipement à la pointe de la technologie.
  - 2002 : CIOR change de nom et d'identité visuelle et devient HOLCIM Maroc.
  - 2010 : Extension de la cimenterie de Fès.
  - 2012 : Redémarrage du nouveau procédé après extension de l'usine.

### Généralité sur le ciment :

#### I - Qu'est-ce que le ciment ?

Denos jours, le ciment est un liant hydraulique utilisé dans différents domaines, principalement comme matériel de construction. Il est fabriqué à partir de la cuisson, le mélange et le broyage de différentes matières premières.

Tout d'abord, il y'a le mélange du calcaire, de l'argile et des additifs tels que le minerai de fer, le schiste et la fluorine, ce mélange est broyé et porté à haute température (~1450°C) dans un four cylindrique. Les transformations physico-chimiques provoquent la création d'un produit appelé clinker. Par la suite l'ajout de différents éléments aditifs tels que le gypse et le calcaire donne le ciment.



## II- Procédé de fabrication du ciment

### Introduction

La fabrication du ciment est un processus très complexe dans lequel les matières premières subissent des transformations physico-chimiques successives jusqu'à l'obtention du produit fini. Ce procédé comprend deux phases essentielles :

La première phase du procédé comprend la fabrication du clinker suite à la cuisson d'un mélange cru (ou farine). Cette farine est composée en grande proportion de calcaire 80%, d'argile à 15% et 5 % de schiste (qui peut être remplacé par le sable). Le clinker constitue en quelque sorte le ciment dans son état pur.

La deuxième phase est le broyage du clinker mélangé à des matières de corrections (ajouts) constitués, dans le cas de l'unité de Ras El Ma, de gypse et calcaire. Suivant les qualités du ciment souhaité, le clinker est plus ou moins dilué.

L'Usine HOLCIM ras EL Ma produit trois types du ciment :( CPJ35, CPJ45 et CPJ55).

### Etapas de fabrication

#### 1-Matières premières

##### ↳ Calcaire :

L'usine HOLCIM n'est pas aléatoirement installé à Ras El Ma mais c'est à cause de la richesse de cette région d'une roche sédimentaire nommée le calcaire ; c'est le constituant majeur du clinker il représente 80%. Il est prévu que HOLCIM peut profiter de cette carrière calcaire jusqu'à 100 ans

Par ailleurs, la Réaction chimique de base de la fabrication du ciment commence avec la décomposition du carbonate de calcium ( $\text{CaCO}_3$ ) en chaux (oxyde de calcium,  $\text{CaO}$ ) accompagnée d'un dégagement de gaz carbonique ( $\text{CO}_2$ ),

##### ↳ Argile :

L'argile est une roche sédimentaire, composée par une large part de minéraux spécifiques, Silicates (en générale d'aluminium plus ou moins hydratés), qui présentent une structure feuilletée (phyllo silicates) expliquant leur plasticité.



---

Le gisement de l'argile se situe dans une région d'Azrou, Il intervient dans le ciment par sa composition riche en alumine et silicate.

↪ **Le schiste :**

Le schiste est une roche métamorphique d'origine sédimentaire (souvent une argile) qui, sous l'action de la pression et de la température, a acquis un débit régulier en plans parallèles que l'on appelle plan de schistosité.

Le gisement du schiste exploité se situe dans une carrière de la région de SEFROU à 45 Km de l'usine. Il intervient dans le ciment comme élément de correction par sa composition riche en silicates

↪ **Minerai de fer :**

Le minerai de fer provient d'une carrière se trouvant à 17km d'azrou.il intervient pour compenser le manque de  $Fe_2O_3$ .

↪ **Fluorine :**

La fluorine est une espèce minérale composée de fluorure de calcium, de formule idéale  $CaF_2$  avec des traces : Y, Ce, Si, Al, Fe, Mg, Eu, , O, Cl, et des traces de composés organiques. Ces différents ions expliquent les multiples couleurs et zonations colorées rencontrées pour ce minéral.

Le gisement de la fluorine se situe dans la région du midelte (rich) .

➤ **Les matières utilisées comme ajouts :**

Ce sont le gypse et le calcaire

↪ **Le gypse :**

Le gypse est un minéral composé de sulfate hydraté de calcium de formule  $CaSO_4 \cdot 2(H_2O)$  ainsi qu'une roche évaporitique.

Le gisement du gypse se situe dans la région d'Ifrane.

**2-Extraction et concassage :**

➤ ***L'extraction :***



L'extraction consiste à extraire les matières premières vierges (comme le calcaire et l'argile), à partir de carrières naturelles à ciel ouvert. Ces matières premières sont extraites des parois rocheuses par battage à l'explosif ou à la pelle mécanique. Les matières premières après extraction sont acheminées par des dumpers au concasseur.



Sch  
éma  
s  
illus  
tran

t l'extraction

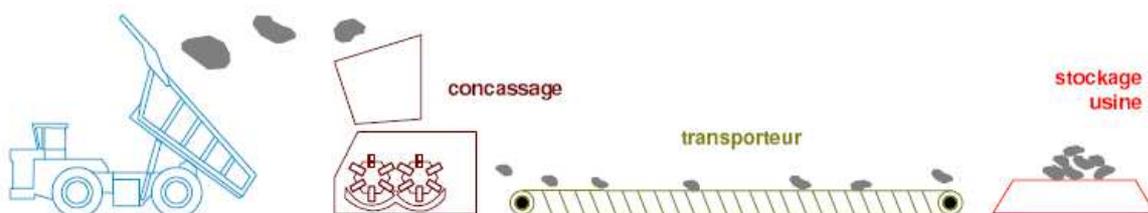
➤ **Concassage :**

L'atelier de concassage est situé à 50 m de la carrière calcaire. Il comprend un concasseur à marteau à double rotor, qui convient pour le concassage de toutes matières friables ou semi-dures.

La marche du concasseur est entièrement automatisée. Lui conférant un fonctionnement optimum et très sécurisé.

Le concasseur de débit 1500 t/h peut concasser des blocs de dimensions maximales 1.3m. la granulométrie des produits à la sortie du concasseur est à 99% inférieure à 100mm. Le concassage se déroule par poste de 8h par jour du lundi au samedi.

Le dépoussiérage de l'atelier de concassage, par un filtre à manches, permet la récupération des matières très fines pour les remettre dans le circuit.



Schémas illustrant le concassage



### **3 –Préparation des matières premières :**

Le calcaire, l'argile et les schistes concassés alimentent un manutentionnaire ( stacker ) situé à la sortie matière du concasseur par un transporteur à bande permettant ainsi de constituer deux tas séparés d'une capacité de 15000 t chacun.

La préparation des tas est réalisée par un système de contrôle connecté ( mesure en ligne en temps réel : chaque minute ) dit PGNAA ( **P**rompt **G**amma **N**eutron **A**ctivation **A**nalysis ).

### **4-Reprise des matières premières et atelier de dosage cru :**

La reprise du mélange (calcaire, argile et schistes ) est assurée par un gratteur de capacité 360 t/h qui alimente la trémie mélange du broyeur cru.

Les différentes matières premières de correction (calcaire haute teneur, schistes et minerai de fer ) sont reprises des zones de stockage à l'aide d'une chargeuse et entreposées dans une trémie de réception. Elles sont ensuite reprises par un extracteur et un convoyeur à bandes pour être stockées dans trois silos métalliques de l'atelier du dosage cru.

En fonction de la composition chimique des différentes matières premières de la farine crue sortie du broyeur, le mélange des différentes matières se fait de manière automatique par des doseurs à bande pilotés à partir du laboratoire par un système de gestion du cru PGNAA.

#### **➤ Broyeur cru :**

Les matières préparées par le procédé du concassage et la pré- homogénéisation doivent être maintenues réduites à la finesse requise pour la cuisson.

Le broyage et le séchage des matières premières se fait dans un broyeur vertical à deux paires de galets avec un séparateur incorporé. Le séchage de la matière est assuré par les gaz chauds en provenance de la tour de préchauffage et du refroidisseur en cas de besoin.

Une quantité d'eau proche de 4m<sup>3</sup>/h peut être injectée dans le broyeur pour mieux étaler et stabiliser le lit de matière et assurer un bon fonctionnement du broyeur.

La matière fine à la sortie du séparateur est récupérée sous forme de farine dans les cyclones et dans le filtre cru.

#### **➤ La composition chimique du « cru » :**

--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--



Elément	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Mn <sub>2</sub> O	CaO	MgO	K <sub>2</sub> O	SO <sub>3</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	F-
%	16-26	4 – 8	2 – 5	0 – 3	58-67	1-5	0-1	0,1-0,5	0-1,5	0.116-0.2

**Tableau 1 : Pourcentages des éléments chimiques constituent le cru**

### **5- Le dépeussierage :**

Le transport de la farine du cru par des aéroglisteurs risque de générer des poussières. Le système de dépeussierage consiste à éliminer les émissions des poussières par l'utilisation d'un filtre à manches ou d'électro-filtre pour une meilleure protection de l'environnement.

### **6-Homogénéisation :**

La farine produite est récupérée dans des transporteurs à chaîne, qui alimentent un élévateur à godets et à bandes ; elle est stockée par la suite dans le silo d'homogénéisation et de stockage. Le remplissage de ce silo se fait à partir d'un pot de distribution fluidisé et de quatre aéroglisteurs. Ce mode d'alimentation en quatre points permet une meilleure répartition de la matière dans le silo et augmente l'efficacité de l'homogénéisation qui se fait dans un pot situé à la sortie du silo.

### **7-Cuisson :**

La cuisson s'effectue selon le procédé de voie sèche intégrale. La ligne de cuisson est constituée de deux tours de préchauffage à cinq étages de cyclones chacune ainsi qu'un précalcinateur et un four rotatif de 3.8 m de diamètre et de 62 m de longueur utile et dont la vitesse de rotation peut atteindre 5.2 tour /min

Le four rotatif est conçu pour la cuisson de matières pulvérulentes de faibles dimensions, le capot de chauffe à la sortie du four est équipé d'un brûleur spécial.

L'air secondaire chaud qui vient du refroidisseur situé en aval pénètre dans le four en étant mélangé à l'air primaire de combustion et traverse la tour à contre-courant de la matière.

La flamme résultante de la combustion du coke de pétrole se trouve à l'extrémité la plus basse du four. La matière est introduite à l'autre extrémité et avance lentement sous l'effet de la rotation et de la pente du four.

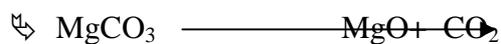
Au fur et à mesure de son avancement dans le four la matière complète sa décarbonatation à une température de 1450°C, La matière qui sort du four est le clinker qui se présente sous forme de grains gris foncés arrondis dont les dimensions sont irrégulières

➤ **LES PRINCIPALES REACTIONS PHYSICO CHIMIQUE QUI SE PRODUISENT DANS LA TOUR :**

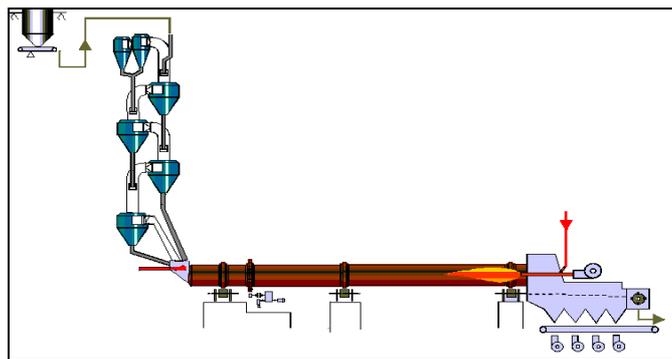
100°C : déshydratation de l'eau à l'état libre.

250 à 450°C : déshydratation de l'eau de liaison.

450 à 620°C : décarbonatation des carbonates de magnésium.



820 à 900°C : décarbonatation des carbonates de calcium.



**Schémas illustrant les 5 cyclons de la Tour**

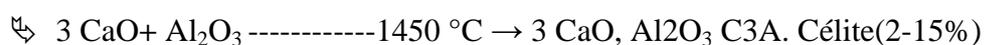
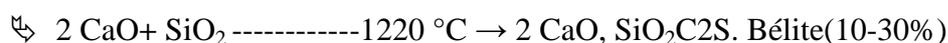
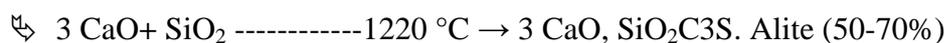
❖ **Dans le four on distingue trois phases :**

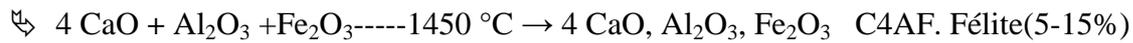
➤ Phase de décarbonatation ou fin décarbonatation :

Comprise entre 820 et 900°C.



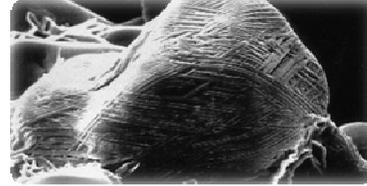
➤ Phase transitoire ou phase liquide Caractérisée par la formation des combinaisons provisoires





Avec :

- C = chaux (CaO)
- S = silice (SiO<sub>2</sub>)
- A = alumine (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)
- F = oxyde de fer (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)
- Magnésie (MgO)



### **Cristaux anhydres du clinker**

Le clinker contient encore en faible quantité des alcalins (Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O) , de la magnésie (MgO), divers traces de métaux.

➤ Phase de clinkerisation :

(1420 à 1450) °C : transformation de C2S en C3S.

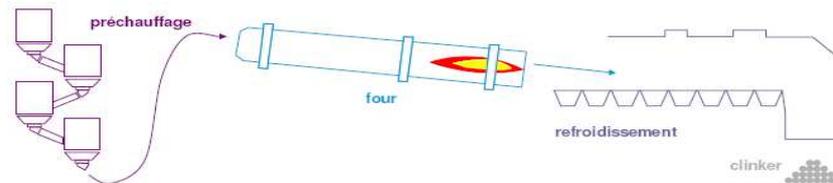
#### **❖ Rôle des composants du clinker dans le ciment :**

Minéraux	Formule chimique	Symbole	Rôle
Silicates tricalcique	3CaO.SiO <sub>2</sub>	C3S	Résistance initiale
Silicates bicalcique	2CaO.SiO <sub>2</sub>	C2S	Résistance long Terme
Aluminates Tricalcique	3CaO.Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	C3A	Prise rapide
Alumino-ferrite Tetracalcique	4CaO.Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	C4AF	Faible résistance du ciment

**Tableau 2:Rôle des composants du clinker dans le ciment**

### **8-Refroidissement :**

A l'aval du four le clinker sort avec une température dépassant 1400 °C et chute jusque 100°C dans le refroidisseur pour subir une trompe rapide afin de figer les C3S et de les empêcher de redevenir des C2S, chose qui influe sur la qualité de clinker en matière de sa composition et qui influe par la suite sur l'atelier de broyage cuit de part de la difficulté de broyage des C2S. Les refroidisseurs permettent aussi de baisser la température du clinker pour faciliter la manutention et le stockage.



Schémas illustrant le système de refroidissement

## 9-Les ajouts

Tout ce travail et ces étapes déjà décrits dans pages précédentes sont pour élaborés du ciment selon les normes et les qualités appropriées. Mais, jusqu'à maintenant nous n'avons que du clinker qui est l'élément principal du ciment.

Après refroidissement et stockage les granulats de clinker sont ensuite broyés avec des ajouts (gypse, calcaire) avec des pourcentages différents selon la qualité souhaitée du ciment (cpj35, cpj45 et cpj55).

### ❖ BÉNÉFICES DE L'UTILISATION DES AJOUTS MINÉRAUX

L'utilisation d'ajouts cimentaires dans les industries du ciment et du béton présente des avantages économiques et fonctionnels.

#### ➤ Bénéfices fonctionnels.

- Il y a une amélioration des propriétés mécaniques et de la durabilité du béton
- il y a une diminution de la chaleur d'hydratation dégagée du béton, ce qui diminue la fissuration d'origine thermique.
- Prise et durcissement pour les ajouts qui interviennent dans le processus réactionnel du ciment avec l'eau.

#### ➤ Bénéfices économiques



- La plupart des ajouts minéraux sont des sous-produits de différentes industries et leur coût est souvent égal au coût du transport et de la manipulation.
- Le procédé de fabrication du clinker est coûteux. En diminuant sa fraction dans le ciment on diminue le rapport Clinker/ Ciment en respectant bien sûr les normes.

### **10-Broyage du ciment**

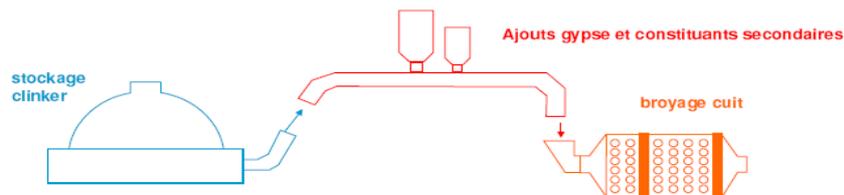
Dans le but d'augmenter le débit de production du ciment, l'usine HOLCIM Ras El Ma utilise deux broyeurs qui fonctionnent simultanément (BK3 et BK4)

#### ❖ **BK3 :**

C'est un broyeur à boulets. Les corps broyant sont 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, ne comportant que très peu de grains supérieurs à 40 microns. A la sortie du broyeur, un cyclone sépare les éléments suffisamment fins des autres qui sont renvoyés à l'entrée du broyeur. Son débit est de 25t/h.

#### ❖ **BK4 :**

C'est un broyeur à galets qui tourne sur une piste roulante en éclatant les grains de clinker et des ajouts. Il est équipé d'un séparateur qui ne laisse passer que les grains de dimension souhaités (les autres seront recyclés). Il est plus efficace que le BK3 avec un débit de 120t/h.



**Schéma illustrant le système de broyage du ciment**

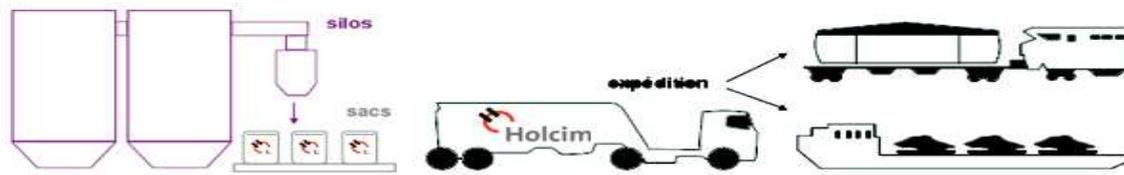
### **11-Stockage et expédition :**

Les expéditions comprennent le stockage du ciment, son conditionnement (ensachage).

Les ciments quittent l'usine en sacs (92.81% de l'expédition) ou en vrac (7.19% de l'expédition). Les sacs contiennent généralement 50 kg de ciment et l'ensachage atteint fréquemment 100 tonnes par heure. Les sacs sont acheminés vers des palettiseurs qui constituent

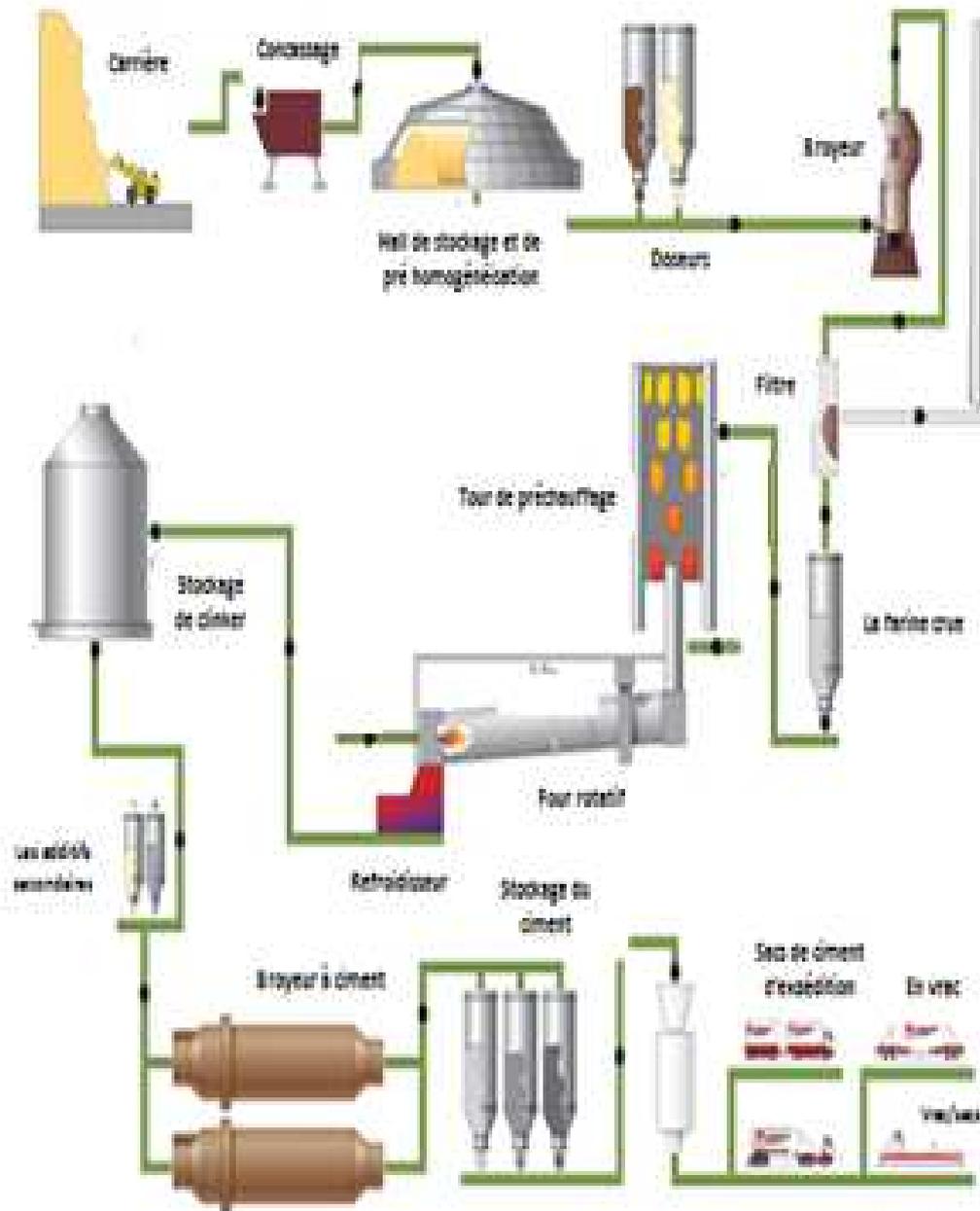


des palettes de 1500 kg transportées par camion. Le ciment livré en vrac est transporté par camion-citerne.



**Schéma illustrant le stockage et expédition du ciment**

**La chaîne de production de ciment à HOLCIM RAS EL MA peut être résumé dans le schéma suivant :**



### III- Le contrôle qualité du ciment :

#### Introduction :



Le contrôle de la qualité se définit comme une activité de processus de management, l'assurance de la qualité dans la fabrication implique non seulement la vérification de la qualité du produit lui-même, mais encore la vérification de toutes les composantes de la production.

Au sein de HOLCIM, le laboratoire assure le contrôle de 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.

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.

C'est pourquoi HOLCIM Maroc a depuis longtemps mis en place des procédures de contrôle rigoureuses qui lui permettent de garantir la qualité du produit.

❖ **Les différents contrôles effectués sont :**

- ↳ Un contrôle des matières premières chaque semaine.
- ↳ Un contrôle de sortie broyeur a cru chaque heure.
- ↳ Un contrôle de la farine chaude 3 fois par jour.
- ↳ Un contrôle de clinker chaque heure.
- ↳ Un contrôle de ciment chaque 2 heures.

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

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

Dans le laboratoire de HOLCIM Ras El Ma on trouve différentes procédures chimiques et physiques nécessaires pour effectuer ces contrôles.

**I-Les essais chimiques :**

**a -Analyse par fluorescence X**

La spectrométrie de fluorescence X est une technique d'analyse élémentaire qui permet de :

- Qualifier les éléments chimiques présents dans un échantillon. Après cette étape



Nous connaissons les éléments constituant l'échantillon (ex. : Carbone, Fer, Chrome, Nickel,...).

- Quantifier les éléments présents (ex. : Carbone 0.02%, Fer 72,98 %, Chrome 18 % et Nickel 9%).

Le principe de l'analyse est le suivant : nous excitons l'échantillon avec un Rayonnement standard (solicitation avec un tube à rayon X) et nous analysons le rayonnement propre réémis par l'échantillon.



### Spectroscopie à fluorescence X

#### **b - La perte au feu**

Cette expérience nous permet de déterminer la teneur en  $H_2O$  et  $CO_2$  présent dans la farine traitée, qui ont été évacués pendant un traitement thermique dans un four à moufle pendant 20 min.

$$PAF = \frac{(m_t + m) - m_f}{m} \times 100$$

**mt**: masse du creuset

**m** : prise d'essai

**mf** : poids du creuset + prise d'essai après calcination.

#### **c - Détermination de la teneur en fluorine ( $CaF_2$ ):**

Pour déterminer la teneur en fluorine dans un échantillon (cru, ciment et clinker), on utilise un potentiomètre, après la solubilisation de l'échantillon.



Potentiomètre utilisé à HOLCIM

## II - Les essais physiques

### a - La finesse :

C'est une étude granulométrique qui consiste à déterminer le pourcentage des grains selon leurs dimensions en passant l'échantillon à travers un tamis à porosité déterminée par un courant d'air.

Les grains dont les sont supérieurs aux mailles du tamis seront donc rejetés.

$$\%Refus = \frac{m_{refus}}{m_{initial}} \times 100$$

### b-La prise :

Cet essai a pour but de déterminer le temps de prise pour un ciment, c'est à dire la durée qui s'écoule entre l'instant où le liant (ciment) est mis en contact avec l'eau de gâchage et le début de prise. Cet essai se fait à l'aide de l'aiguille de Vicat. En enfonçant cette aiguille dans un moule tronconique rempli de pâte pure, on mesure ce temps et on le compare aux temps standards.

### c -Essais de flexion et de torsion :

#### ➤ Essai de rupture par flexion :

Il permet de déterminer la contrainte de traction par flexion. La rupture est effectuée sous charge concentrée dans une machine munie d'un dispositif comportant 3 appuis.

#### ➤ Essai de rupture par torsion :

La rupture est effectuée à l'aide d'un appareil appelé presse, muni d'un dispositif qui casse les moules en détectant la force qu'ils ont supportés en Méga Pascal (MPa).  
Pour les deux cas il faut d'abord préparer des moules de béton. Ces moules vont subir des périodes différentes (2 jours, 7 jrs et 28 jrs) dans une humidité constante de 95%.



Les analyses effectuées sur les produits finis et semi-finis, sont réalisés dans l'objectif d'effectuer les corrections nécessaires pour l'amélioration des performances de ces produits et pour répondre aux exigences des clients.

## I - La fluorine, ses propriétés et son rôle dans la cimenterie :

### Introduction :

L'industrie mondiale du ciment se concentre de plus en plus sur l'optimisation des coûts de fabrication du clinker et par suite ceux du ciment tout en maintenant la qualité du ciment conforme à la norme marocaine en vigueur.

Cette optimisation est réalisée par l'utilisation de moyens de production plus performants et par un suivi continu de la qualité des produits. Une autre action consiste à travailler sur les matières premières.

L'adjonction des **minéralisateurs**<sup>1</sup> dans le mélange des matières premières permet de diminuer la température de cuisson d'environ 17% (1450°C à 1200°C) tout en maintenant la qualité du produit fini.

La fluorine comme agent minéralisateur est ajoutée au mélange des matières premières



**Figure 1 : Stock de la fluorite<sup>2</sup>**



**Figure 2: Trémie destinée  
Stocker et verser la fluorite.**

<sup>1</sup> **Minéralisateurs** : Ce sont des composés chimiques qui accélèrent la formation des phases du clinker et la combinaison de la chaux libre durant la cuisson.

<sup>2</sup> **fluorite** : désigne la roche contenant la fluorine, le principal minerai du fluor. Le suffixe "ite" venant de "lithos" qui signifie la pierre.

Dès le 15<sup>ème</sup> siècle, les fluorures (comme la fluorine  $\text{CaF}_2$ , la cryolite  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ ...) étaient utilisés pour abaisser le point de fusion de divers minerais et les rendre plus fluides.

On peut expliquer le processus complexe de réaction de la fluorine par le point suivant :

- En présence de la fluorine, la silice et le carbonate de calcium réagissent pour former la **spurrite**  $2[2\text{CaO.SiO}_2] \text{CaCO}_3$ , qui favorise la transition entre C2S (silicate bicalcique ou Bélite) et C3S (silicate tricalcique ou Alite) à des températures inférieures à la normale.

En général, le minéralisateur accélère une ou plusieurs étapes pendant la clinkerisation (formation de clinker) :

- Accélération de la décomposition du  $\text{CaCO}_3$ .
- Augmentation de la quantité de phase fondue.
- Diminution de la température de formation du clinker fondu.
- Influence sur l'activité hydraulique des phases du clinker.

Le ciment produit avec ce clinker est caractérisé par une résistance à la compression plus élevée que celle du ciment ordinaire. Il est donc possible de produire un clinker à une température de cuisson plus basse avec des résistances à la compression comparables à celles du ciment ordinaire.

Avant de discuter de l'analyse de la fluorine par potentiométrie, nous allons faire un rappel sur la fluorine et ses propriétés.

**1- La fluorine et ses propriétés :**



La fluorine  $\text{CaF}_2$ , du latin « fluere » signifiant « couler ». Son nom fait allusion à sa fréquente utilisation comme fondant en métallurgie. Elle abaisse le point de fusion de divers minerais et les rendent plus fluides. Elle est réactive aux rayons ultraviolets, son nom a donné le terme "fluorescent".

La fluorite peut être incolore, bleue, verte, violette, rose, jaune, marron. La diversité des couleurs est due à la présence de certaines terres rares comme l'yttrium, europium...

C'est le principal minerais de fluor, elle est utilisée dans la métallurgie de l'aluminium, pour la fabrication d'acide fluorhydrique HF ainsi comme agent fondant et minéralisateur dans les cimenteries.

Les caractéristiques les plus importantes qui distinguent la fluorine sont mentionnées ci-dessous :

■ **Identification :**

**Masse Molaire :**  $78,075 \text{ g.mol}^{-1}$  (Ca 51,33 %, F 48,67 %) **Couleur :**  
incolore, vert, rose, violet, bleu...

**Système cristallin :** cubique

**Clivage :** parfait

**Dureté** (selon l'échelle de Mohs) : 4 **Éclat**  
: vitreux

■ **Propriétés chimiques :**

**Densité :** 3,18

**Température de fusion :**  $1403 \text{ }^\circ\text{C}$

**Solubilité :** soluble dans HCl + borate ou  $\text{AlCl}_3$  pour complexer les ions  $\text{F}^-$ , dans  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentré chaud.



## **II - Analyse quantitative de la fluorine par potentiométrie**

### **Introduction :**

Le chapitre précédent a mis en évidence l'importance de l'ajout de la fluorine comme agent minéralisateur permettant de baisser la température de cuisson de clinker, améliorer sa qualité, et par suite réduire les dépenses énergétiques et le coût de la tonne du ciment ( utiliser moins de clinker minéralisé (plus réactif) dans le ciment).

La fluorine est la plus chère des matières premières entrant dans la composition du mélange crû, ceci exige beaucoup de soin et de précision au niveau de l'analyse de sa teneur dans les produits intermédiaires à fin de réaliser la qualité souhaitée du produit final.

Le laboratoire de contrôle qualité de la cimenterie Holcim Maroc de Fès REM est équipé d'unpotentiomètre destiné à l'analyse de la fluorine. À l'aide de cet appareil il est possible de mesurer le pH et déterminer l'activité des ions fluorures par titrage potentiométrique.

De toutes les méthodes électrochimiques, la potentiométrie est certainement la méthode la plus fréquemment utilisée. Elle est devenue très importante grâce au développement des électrodes ioniques sélectives (EIS).

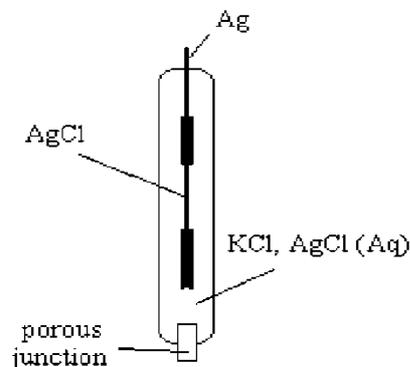
### **1-Principe de la potentiométrie :**

Tout dosage potentiométrique repose sur une mesure de différence de potentiel dans des conditions de courant constant (généralement nul), entre deux électrodes qui plongent dans une solution d'échantillon. Chaque électrode constitue une demi-pile. On distingue :



**L'électrode de référence**, une électrode Ag/AgCl (un fil de Ag recouvert de AgCl baignant dans une solution de KCl) qui forme une demi-cellule électrochimique de référence, dont le potentiel est constant par rapport à celui de la solution échantillon.

Le contact électrique avec la solution s'effectue par l'intermédiaire d'une fine pastille poreuse en verre fritté qui constitue le pont de jonction électrolytique. Les ions ayant tendance à migrer à travers ce pont, il en résulte un faible potentiel de jonction EJ que l'on diminue en choisissant comme pont salin une solution saturée de KCl.



**Figure 3:** Schéma montrant une électrode de référence.

**L'électrode ionique sélective (EIS)**, encore appelée électrode de travail ou indicatrice comportant une électrode de référence interne (ERI) baignant dans une solution de la solution à analyser (dans notre cas elle s'agit d'une solution des fluorures) et servant de référence. Cette électrode est séparée de la solution échantillon par une membrane sensible aux ions.

L'activité ionique est le nombre des ions effectifs, donc l'EIS est amenée à mesurer l'activité ionique et non la concentration. Pour mesurer la concentration deux actions seront appliquées :

- Ajout d'une concentration constante d'un électrolyte inerte TISAB.



- 
- Dilution des solutions standards et des échantillons de mesure.

### **III - Généralités sur la validation des méthodes d'analyses :**

#### **Introduction :**

Une analyse chimique peut être définie comme une suite d'opérations élémentaires, statistiquement indépendantes les unes des autres, qui commencent au moment de la prise d'essai (prélèvement d'un échantillon analytique sur l'échantillon de laboratoire) et aboutissent d'un résultat d'analyse qu'il faudra valider pour pouvoir disposer enfin d'une donnée analytique. On a pour habitude de regrouper ces opérations élémentaires en quelques étapes principales, où l'analyse chimique s'insère dans une procédure analytique celle-ci devait être également validée pour atteindre l'information chimique recherchée.

Pour la mesure, on dispose d'un très grand nombre de méthodes qu'on trouvera décrites dans les très nombreux ouvrages, plus spécialisés, qui permettent d'approfondir l'étude de telle ou telle méthode. Mais il est important de remarquer ici que la méthode d'analyse correspond à une combinaison choisie des différentes étapes, que ces étapes sont interdépendantes et qu'il faut les prendre globalement en compte, s'il s'agit par exemple de valider la méthode. La méthode choisie pour l'étape de traitement de l'échantillon analytique est en particulier étroitement liée au choix qui aura été fait pour la méthode de mesure et, si l'on est confronté au choix d'une méthode d'analyse, la réflexion devra donc simultanément porter sur ces 2 étapes, en ayant bien conscience de verrou que l'étape de traitement de l'échantillon constitue pour l'analyse

#### **1-Définition de la validation**



**Objectifs :** Avoir une méthode juste (sans biais) et connaître sa fidélité (répétabilité, reproductibilité)

La norme ISO/CEI 17025 définit la validation comme étant " La confirmation par examen et fourniture de preuves réelles que les exigences particulières d'un usage projeté donné sont remplies "

Une validation n'est pas une opération que l'on effectue une seule fois, plus les conséquences d'un résultat sont importantes, plus la rigueur de la validation doit être poussée

### Notions Statistiques

#### ↳ La moyenne :

La moyenne ou moyenne arithmétique  $X_m$  est la quantité obtenue en divisant la somme des résultats individuels des différentes prises par le nombre de mesures effectuées :

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

#### ↳ La variance :

La moyenne des carrés des écarts à la moyenne est obtenue en calculant la variance :

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

#### ↳ L'Ecart type :

Ecart type de l'échantillon, qui est la dispersion des valeurs  $X_i$  autour de leur moyenne, C'est une mesure de précision qui est égale à la racine carrée de la variance

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



↪ **Intervalle de confiance :**

La valeur exacte de la moyenne (représentative d'une population de données) n'est jamais accessible car sa détermination exige un nombre infini de mesure.

Cependant la Statistique permet de fixer des limites autour d'une moyenne  $\bar{X}$  déterminée expérimentalement, limite entre lesquelles se situe avec un certain degré de confiance, on appelle ces limites les limites de confiance.

L'expression de l'intervalle de confiance est :

$$\text{LC\% Pour } \mu = \bar{X} \pm (t \times \sigma / \sqrt{N})$$

Les tests statistiques :

↪ **Test d'homogénéité des variances :**

Le test de Cochran permet de vérifier (à un risque choisi) l'homogénéité des variances des valeurs individuelles, c'est-à-dire de vérifier que ces variances sont peu différentes entre elles. Le test de Cochran consiste à comparer le critère de Cochran de ces variances avec celui lu sur la table correspondante à un risque  $\alpha$ . Soit un ensemble de P variances, toutes calculées à partir du même nombre n de résultats, Le critère de Cochran est :

$$C = \frac{S^2_{max}}{\sum_{i=1}^P S_i^2}$$



$S_i$  : Variance calculée à partir de n résultats d'un même i

$S^2_{\max}$  : Ecart type maximal de l'ensemble des p  $S_i^2$

Le critère de Cochran ne teste que la plus forte valeur d'un ensemble de variances (ou ses écart types associés), c'est donc un test unilatéral de valeur aberrante.

Le test de Cochran correspond à vérifier l'inégalité suivante :  $C < C(n,p)$  est lu sur la table de Cochran (Voir annexe) en fonction du risque  $\alpha=5\%$  du nombre de répétitions (n) et du nombre de groupe p

### ↳ Test de Fisher :

En général, la loi de Fisher est utilisée :

- Pour des tests intervenant dans l'analyse de la variance ;
- Pour la détermination de l'intervalle de confiance d'un rapport de deux variances ;
- Pour la comparaison de deux variances à une donnée ;

Dans notre cas, le test de Fisher consiste à valider un résultat statistique à un risque  $\alpha$  choisi en comparant deux variances indépendantes  $S_1^2$  et  $S_2^2$

Selon l'inégalité suivante :

$$\frac{S_1^2}{S_2^2} > F(\alpha, v_1, v_2)$$

$v_1$  : degré de liberté de  $S_1^2$

$v_2$  : degré de liberté de  $S_2^2$

$\alpha$  : Risque de première espèce souvent pris égal à 5%

La valeur de  $F(\alpha, v_1, v_2)$  est lue sur la table de Fisher Snedecor (Voir annexe). Le test de Fisher est significatif lorsque l'inégalité ci-dessus est vérifiée.

### Test de Student :



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

$$\left| \frac{X-A}{S} \right| \leq t_{(p,v)}$$

Avec  $p=1-\alpha$  ; avec  $\alpha$ =risque d'erreur

### Critères de validations

L'environnement actuel des entreprises est, entre autre, constitué :

- De clients de plus en plus exigeants ;
- D'un besoin de services associés de plus en plus important ;
- D'une concurrence de plus en plus forte ;
- D'un marché de plus en plus international ;
- D'un contexte économique de plus en plus incertain.

La qualité peut être définie comme l'adéquation maximum entre les besoins du client et le produit proposé en matière de couts, de performances et de délais. Pour obtenir la qualité il faut donc :

- ↳ Bien détecter les besoins du client et s'assurer qu'il a exprimé toutes ses exigences.
- ↳ Toujours avoir à l'esprit la capacité de l'entreprise à fournir le produit commandé en termes de cout, de performance et de délai.
- ↳ Mesurer la satisfaction des clients, analyser et améliorer le fonctionnement de l'entreprise et ses prestations dès que nécessaire.

Pour être sûr que la qualité demandée est effective, l'assurance de la qualité permet de fournir des preuves objectives que le produit ou service satisfait ou peut satisfaire les besoins du client (les exigences spécifiées). La validation de méthode est ainsi une composante essentielle des mesures qu'un laboratoire devrait mettre en œuvre pour lui permettre de produire des données analytique fiables.



Une validation dépend du cadre que l'on se donne (des critères) et se fait toujours en fonction de celui-ci.

Par exemple :

- Valider un protocole de production : on vérifie que les étapes d'un protocole sont bien effectuées lors de la production d'un objet.
- Valider un travail : on vérifie la cohérence du travail, on regarde s'il ne comporte pas d'erreurs, d'oublis, etc.
- Valider une méthode

Une fois la méthode mise en application, le laboratoire doit employer des moyens de contrôle et de raccordement qui permettent de surveiller la qualité des résultats obtenus.

La validation est une étape qui sert à suivre un ensemble d'opérations et processus afin de répondre à des critères dont l'objectif est de déterminer et d'évaluer la fiabilité et l'efficacité de la méthode proposée. Les critères pouvant être appliqués dans le cas de nos méthodes d'analyse sont les suivants :

- ❖ Domaine d'application
- ❖ Linéarité
- ❖ Seuil de quantification
- ❖ Seuil de détection
- ❖ Fidélité
- ❖ Justesse

Nous proposons des définitions de quelques normes relatives à ces critères :

- Domaine d'application de la méthode

Pour une analyse quantitative, le domaine d'application d'une méthode est déterminé en examinant des échantillons avec des concentrations de substances différentes et en déterminant l'intervalle de concentration pour lequel la fidélité et la justesse peuvent être atteintes.

- Seuil de détection

Plus petite concentration ou teneur de l'analyse pouvant être détectée, mais non quantifiée, dans les conditions expérimentales décrites de la méthode.

$$LD = \frac{3 * Sb}{a}$$

Avec :



**b** : l'ordonné à l'origine  
**Sb** : l'écart type de l'ordonnée à l'origine  
**a** : la pente

### ➤ Seuil de quantification

Plus petite concentration ou teneur de la solution à analyser pouvant être quantifiée avec une incertitude acceptable, dans les conditions expérimentales décrites de la méthode.

$$LQ = \frac{10 \cdot Sb}{a}$$

Avec :  
**b** : l'ordonné à l'origine  
**Sb** : l'écart type de l'ordonnée à l'origine  
**a** : la pente

### ➤ Fidélité

Etroitesse d'accord entre des résultats d'essai indépendants obtenus sous des conditions stipulées :

- Conditions de répétabilité

Conditions où les résultats d'essai indépendants sont obtenus par la même méthode sur les individus d'essai identiques dans le même laboratoire, par le même opérateur, utilisant le même équipement et pendant un court intervalle de temps.

- Conditions de reproductibilité

Conditions où les résultats d'essai sont obtenus par la même méthode sur des individus d'essais identiques dans différents laboratoires

- Justesse
- Etroitesse d'accord entre la valeur moyenne obtenue à partir d'une large série des résultats d'essais et une valeur de référence acceptée.

## **IV -Détermination potentiométrique directe de la teneur en fluorine avec l'électrode sélective**

### **1- Principe :**



L'échantillon est fusionné avec de l'hydroxyde de sodium dans un creuset en nickel puis dissout avec de l'eau distillé et de l'acide citrique.

Après l'ajout de la solution TISAB la teneur en fluorine est déterminée avec une électrode sélective aux ions fluorures.

## 2- Domaine d'application :

Cru, clinker et ciment.

## 3- Réactifs :

- Gélules d'hydroxyde de sodium
- Eau distillée
- Acide citrique,  $C=1,5\text{mol/l}$ , fraîchement préparé
- TISAB (Total Ionic Strength Adjustment Buffer)

La solution TISAB est préparée comme suit:

Pour préparer un litre de TISAB on aura besoin de 57 ml d'Acide Acétique glacial, 58g de NaCl. On met le tout dans une fiole d'un litre puis on règle le PH a 5.5 avec NaOH (5mol) et on ajuste jusqu'au traits de jauge avec de l'eau distillée.

- Solution de fluorine standard F (5000ppm)
- Solution de chlorure de sodium
- Solution d'acide acétique glaciale

## 4- Appareillage :

- Creuset en nickel et son couvercle
- Balance sensible, à haute précision
- Four à moufle
- Bec benzène
- Becher 250ml
- Flacon  $V=250\text{ml}$
- Entonnoir
- Becher 50ml
- Pipettes de transfert
- Potentiomètre



- Deux électrodes
  - Electrode de référence
  - Electrode sélective d'ion
- Agitateur magnétique
- Imprimante et câble de connexion

### 5- Calibration de l'appareil :

Les cinq solutions standards au fluorine : 500-1000-1500-2500 et 5000 ppm se préparent à partir de la solution mère.

**Prise d'essai : 10ml d'échantillon + 10ml de la solution TISAB + 10ml E.D**

### 6-Mode opératoire :

#### a. Prise d'essai

- ❖ Dans un creuset en Nickel, on mesure :
  - 0.5g d'échantillon à analyser (clinker.)
  - 4g d'Hydroxyde de sodium NaOH.

*NaOH est capable de transformer la fluorine CaF<sub>2</sub> (Insoluble dans l'eau) en NaF (Soluble dans l'eau) pour pouvoir faire l'analyse des ions fluorures, et ceci doit être fait à une température très élevée.*

- ❖ Introduire le creuset dans le four à une température de 500°C jusqu'à la fusion des deux constituants pendant environ 5min.

*L'attaque à 500°C permet de transformer la silice SiO<sub>2</sub> en silicate de sodium Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>, et l'alumine Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en aluminat de sodium NaAlO<sub>2</sub> selon les deux réactions suivantes :*



#### b. L'attaque

- ❖ Sortir le creuset et l'attaquer directement à l'aide d'un chalumeau jusqu'à ce que le contenu du creuset se colore en rouge (entre une à deux minutes)
- ❖ Laisser le creuset refroidir (entre deux à trois minutes)



- ❖ Dans un bêcher contenant environ 100mL d'acide citrique 1.5M, on plonge le creuset refroidi. Dès le premier instant une réaction se déclenche violemment entre l'acide et le contenu du creuset. À l'aide d'une baguette on complète la mise en solution de la masse contenue dans le creuset. La solution ainsi obtenue est d'une couleur jaune claire.

*L'attaque par l'acide citrique vise la complexation des cations  $Ca^{2+}$  pour qu'ils ne puissent plus réagir avec les ions fluorures  $F^-$  que nous voulons analyser, donc il se forme des citrates de calcium.*

*L'action violente remarquée lors de la réaction entre l'acide citrique et le contenu du creuset est due essentiellement à la réaction de l'aluminate de sodium  $NaAlO_2$  avec l'acide*

- ❖ Dans une fiole jaugée de 250mL on verse la solution obtenue et on complète avec de l'eau distillée.
- ❖ Pour la mesure, on verse dans un bécher à 50ml : 10ml d'échantillon + 10ml de la solution TISAB + 10ml eaudistilléet on y dispose une petite baguette de l'agitateur magnétique. le verre en plastique est posé sur l'agitateur magnétique.
- ❖ Les électrodes sont mises dans la solution échantillon après avoir été bien rincées et essuyées par un chiffon, et ce dans le but de ne pas affecter le volume de l'échantillon.
- ❖ La mesure est lancée en appuyant sur la touche **MEAS PRINT**.
- ❖ Le résultat est affiché et imprimé automatiquement.

### c. Préparation des solutions standards

- ✓ Pour la préparation de la solution mère on aura besoin du NaF et d'E.D.

On sait que :  $M_{NaF} = 42 \text{ g.mol}^{-1}$  ;  $M_{Na} = 23 \text{ g.mol}^{-1}$  ;  $M_F = 19 \text{ g.mol}^{-1}$

Donc pour :

$$42\text{g de NaF} \rightarrow 19\text{g de } F^-$$
$$m' \quad \rightarrow \quad 5\text{g de } F^-$$
$$m' = (42 \times 5) / 19 = 11,053 \text{ g}$$

Donc pour la préparation de 5000 ppm de  $F^-$  on aura besoin de **11,053 g** de NaF.

- ✓ Les solutions standards sont préparés comme suit :



- **125ml** de la solution mère 5000 ppm de F<sup>-</sup> dilués avec 125ml d'eau donneront 250ml de la solution standard **2500ppm** (mg/L)
- **75ml** de la solution mère 5000 ppm de F<sup>-</sup> dilués avec 175ml d'eau donneront 250ml de la solution standard **1500ppm** (mg/L)
- **50ml** de la solution mère 5000 ppm de F<sup>-</sup> dilués avec 200ml d'eau donneront 250ml de la solution standard **1000ppm** (mg/L)
- **25ml** de la solution mère 5000 ppm de F<sup>-</sup> dilués avec 225ml d'eau donneront 250ml de la solution standard **500ppm** (mg/L)

## V-Détermination des concentrations de fluorures :

### 1- Analyse :

- Solution mère de NaF a 5000ppm

Les solutions étalon sont préparées dans des fioles jaugées de 250ml à partir de la solution mère de la façon suivante :

	T1	T2	T3	T4	T5
<b>C des solutions standard en ppm</b>	<b>500</b>	<b>1000</b>	<b>1500</b>	<b>2500</b>	<b>5000</b>
<b>Volume de la solution mère en ml</b>	<b>25</b>	<b>50</b>	<b>75</b>	<b>125</b>	<b>250</b>

**Tableau3 : préparation de la solution étalon**



- Passage à l'appareil

Mesurer le potentiel des étalons et des solutions à analyser en se conformant aux consignes d'utilisation de l'appareil.

## 2- Expression des résultats :

La relation qui relie le potentiel et la concentration est la suivante :

$$E = E^{\circ} + \left( \frac{RT}{nF} \right) \log C \quad \text{Relation de Nernst}$$

Avec:

E : potentiel en (mv)

R : constante des gaz parfait

E° : potentiel standard

T : Température

C : concentration de la solution en (ppm)

n : nombre d'électrons

## 3- validation des résultats :

### a)linéarité :

La linéarité d'une procédure d'analyse est sa capacité à l'intérieur d'un certain intervalle d'obtenir des résultats directement proportionnels à la concentration de la substance à quantifier dans l'échantillon.

#### ▪ Régression linéaire :

La méthode statistique de régression des moindres carrés permet d'établir la droite d'étalonnage et de calculer les incertitudes associées à son usage ultérieur, dont l'objectif est d'estimer des droites de régression linéaire.

La mesure est répétée 5 fois pour chaque étalon de travail (500, 1000, 1500, 2500, 5000ppm)

Les mesures sont regroupées dans le tableau 4 :

Niveau	X <sub>ij</sub>	Y <sub>ij</sub>	(x <sub>ij</sub> -x <sub>m</sub> )	(x <sub>ij</sub> -x <sub>m</sub> ) <sup>2</sup>	(y <sub>ij</sub> -y <sub>m</sub> )	(y <sub>ij</sub> -y <sub>m</sub> ) <sup>2</sup>	(x <sub>ij</sub> -x <sub>m</sub> )(y <sub>ij</sub> -y <sub>m</sub> )
1	2,699	-55,3	-0,495	0,245	26,468	700,56	-13,11
	2,699	-55,4	-0,495	0,245	26,368	695,27	-13,06
	2,699	-55,4	-0,495	0,245	26,368	695,27	-13,06
	2,699	-54,2	-0,495	0,245	27,568	759,99	-13,66
	2,699	-54,4	-0,495	0,245	27,368	749,01	-13,56
2	3,000	-71	-0,194	0,038	10,768	115,95	-2,09
	3,000	-71,3	-0,194	0,038	10,468	109,58	-2,03
	3,000	-71,4	-0,194	0,038	10,368	107,50	-2,02
	3,000	-70,3	-0,194	0,038	11,468	131,52	-2,23
	3,000	-70,8	-0,194	0,038	10,968	120,30	-2,13
3	3,176	-80,1	-0,018	0,000	1,668	2,78	-0,03
	3,176	-80,3	-0,018	0,000	1,468	2,16	-0,03
	3,176	-80,3	-0,018	0,000	1,468	2,16	-0,03



	3,176	<b>-79,3</b>	-0,018	0,000	2,468	6,09	-0,05
	3,176	<b>-79,8</b>	-0,018	0,000	1,968	3,87	-0,04
<b>4</b>	3,398	<b>-93,1</b>	0,204	0,041	-11,332	128,41	-2,31
	3,398	<b>-92,1</b>	0,204	0,041	-10,332	106,75	-2,10
	3,398	<b>-92,6</b>	0,204	0,041	-10,832	117,33	-2,20
	3,398	<b>-91,5</b>	0,204	0,041	-9,732	94,71	-1,98
	3,398	<b>-92,2</b>	0,204	0,041	-10,432	108,83	-2,12
<b>5</b>	3,699	<b>-110,9</b>	0,505	0,255	-29,132	848,67	-14,70
	3,699	<b>-110,7</b>	0,505	0,255	-28,932	837,06	-14,60
	3,699	<b>-111</b>	0,505	0,255	-29,232	854,51	-14,75
	3,699	<b>-110</b>	0,505	0,255	-28,232	797,05	-14,25
	3,699	<b>-110,8</b>	0,505	0,255	-29,032	842,86	-14,65
	<b>3,1943</b>	<b>-81,76</b>		<b>2,897</b>		<b>8938,17</b>	<b>-160,78</b>
	<b>Xm</b>	<b>Ym</b>		<b>SCE<sub>x</sub></b>		<b>SCE<sub>y</sub></b>	<b>SPE<sub>xy</sub></b>

**Tableau4 : Application de la linéarité (régression linéaire)**

Avec :

**SCE<sub>x</sub>** : Somme des carrés des écart pour  $X_{ij}$   $SCE_x = \sum \sum (x_{ij} - x_m)^2$

**SCE<sub>y</sub>** : Somme des carrés des écart pour  $y_{ij}$   $SCE_y = \sum \sum (y_{ij} - y_m)^2$

**SCE<sub>xy</sub>** : Somme des produits des écarts

$SPE_{xy} = \sum \sum (x_{ij} - x_m)(y_{ij} - y_m)$

Les calculs de la pente, de l'ordonnée à l'origine, des variances associées et des coefficients de corrélation sont effectués à l'aide des tableaux suivants :

Xm	Ym	SCE <sub>x</sub>	SCE <sub>y</sub>	SPE <sub>xy</sub>	N	S <sup>2</sup>	Sr	1/N
3,194394	-81,768	2,897984374	8938,174	-160,787	25	-6,69945514	0,868316091	0,04

A	S <sup>2</sup> <sub>a</sub>	B	S <sup>2</sup> <sub>b</sub>	R
-55,4823	0,2601715	95,46443395	2,684989	0,99806

**Tableau 5 : Valeurs des paramètres**

Avec :

**a** : la pente  $a = SPE_{xy} / SCE_x$

**b** : l'ordonnée à l'origine  $b = Y_m - aX_m$

**N** : nombre total des mesures  $N = n.p$

**R<sup>2</sup>** : coefficient de détermination  $R^2 = SCE_r / SCE_t$

**S<sub>a</sub>** : l'écart type de la pente  $S_a = \sqrt{S_r^2 / SCE_x}$

**S<sub>b</sub>** : l'écart type de l'ordonnée à l'origine  $S_b = \sqrt{S_r^2 \left( \frac{1}{N} + \frac{X_m^2}{SCE_x} \right)}$

**S<sub>r</sub>** : l'écart type des résidus  $S_r = \sqrt{\frac{SCE_y - a^2 SCE_x}{N - 2}}$

A	S <sub>a</sub>	N	t(95%, N-2)	t(95%, N-2).S <sub>a</sub>	a <sub>min</sub>	A <sub>max</sub>
---	----------------	---	-------------	----------------------------	------------------	------------------



-55,4823	0,5100701	25	2,067	1,054314897	-56,54	-54,43
----------	-----------	----	-------	-------------	--------	--------

**Tableau 6 : Paramètres de l' intervalle de confiance sur la pente**

Avec :

$$IC = [a - t(95\% ; N-2) \cdot S_{a1} ; a + t(95\% ; N-2) \cdot S_a]$$

On trouve que l' intervalle de confiance sur la pente égale à :

$$IC_a = [-56,54 ; -54,43]$$

B	Sb	N	t(95%,N-2)	t(95%,N-2).Sb	bmin	Bmax
95,46443	1,6385935	25	2,067	3,386972829	92,077	98,85

**Tableau 7: Paramètres de l'Intervalle de confiance sur l'ordonnée à l'origine :**

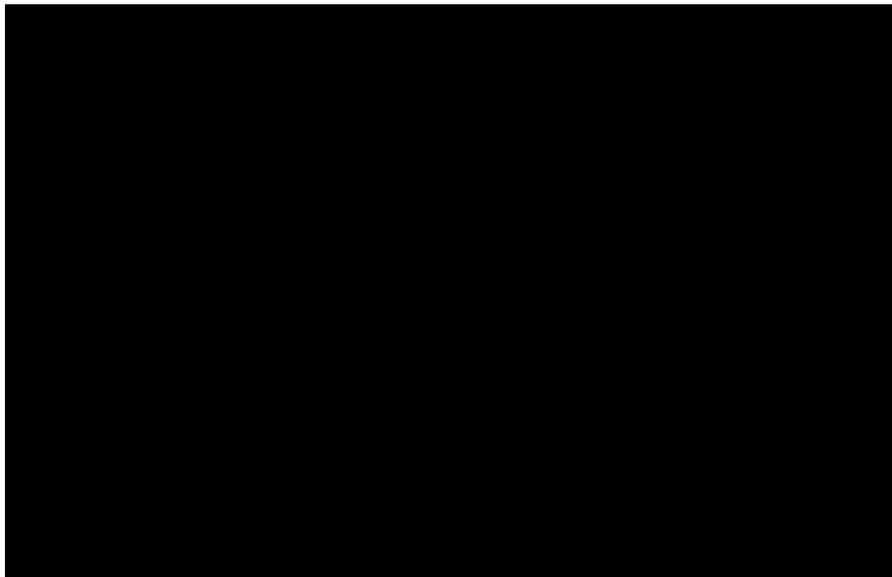
Avec :

$$IC = [b - t(95\% ; N-2) \cdot S_a ; b + t(95\% ; N-2) \cdot S_a]$$

On trouve que l' intervalle de confiance sur l' ordonnée à l' origine est :

$$IC_b = [92,077 ; 98,85]$$

→ sous la courbe d' étalonnage qui explique les résultats que nous avons obtenue :



▪ **Test d'adéquation du modèle linéaire par analyse de variance :**

L' analyse de variance peut être utilisée pour tester la validité du modèle linéaire. Le test de Fisher est réalisé afin de s'assurer de :

- L' existence d' une pente significative ( validité de la régression)

Vérification de l' existence d' une pente significative :



Ce test consiste à vérifier l'existence d'une pente significative (Régression acceptable) c'est-à-dire de s'assurer que la pente provient bien de la régression et non des erreurs résiduelles.

$$F_1 = \frac{SI^2}{Sr^2} > F(\alpha ; 1 ; N-2)$$

Avec :

$SI^2$  : Variance de régression (linéaire)

$Sr^2$  : Variance résiduelle

$F(\alpha ; 1 ; N-2)$  lu dans la table de Fisher

$\alpha$  : Risque d'erreur ( $\alpha=5\%$ )

$N$  : nombre total de résultat.

Et :

$SCEr$  : Somme des carrés des écarts résiduels

$$SCEr = \sum_{i=1}^p \sum_{j=1}^m (Y_{ij} - Y^{\wedge}_{ij})^2$$

$SCEl$  : Somme des carrés des écarts dus à la régression

$$SCEl = \sum_{i=1}^p \sum_{j=1}^m (Y^{\wedge}_{ij} - Y_m)^2$$

$SCEt$  : Somme des carrés des écarts à la moyenne

$$SCEt = SCEr + SCEl$$

$SI^2$  : Variance de régression (linéaire)

$$SI^2 = SCEl / l$$

$Sr^2$  : Variance résiduelle

$$Sr^2 = SCEr / (N-2)$$

**Test :**

- Si cette inégalité est vérifiée ou si le test est significatif  $F_1 > F(\alpha ; 1 ; N-2)$  on conclut à l'existence d'une pente, donc à une dépendance linéaire au seuil de probabilité considéré (Risque  $\alpha$ )
- Si le rapport  $F_1$  est inférieur à la valeur critique  $F(\alpha ; 1 ; N-2)$  on ne peut pas valider le modèle linéaire.

Les résultats trouvés sont regroupés dans le tableau suivant :

niveau	x <sub>ij</sub>	y <sub>ij</sub>	Y <sup>∧</sup> <sub>ij</sub>	(Y <sup>∧</sup> <sub>ij</sub> -y <sub>ij</sub> )	(Y <sup>∧</sup> <sub>ij</sub> -y <sub>ij</sub> ) <sup>2</sup>	(y <sup>∧</sup> <sub>ij</sub> -y <sub>m</sub> )	(y <sup>∧</sup> <sub>ij</sub> -y <sub>m</sub> ) <sup>2</sup>
1	2,70	-55,3	-54,28	1,02	1,04	27,49	755,55
	2,70	-55,4	-54,28	1,12	1,25	27,49	755,55
	2,70	-55,4	-54,28	1,12	1,25	27,49	755,55
	2,70	-54,2	-54,28	-0,08	0,01	27,49	755,55
	2,70	-54,4	-54,28	0,12	0,01	27,49	755,55



2	3,00	-71	-70,98	0,02	0,00	10,79	116,33
	3,00	-71,3	-70,98	0,32	0,10	10,79	116,33
	3,00	-71,4	-70,98	0,42	0,17	10,79	116,33
	3,00	-70,3	-70,98	-0,68	0,47	10,79	116,33
	3,00	-70,8	-70,98	-0,18	0,03	10,79	116,33
3	3,18	-80,1	-80,75	-0,65	0,43	1,02	1,03
	3,18	-80,3	-80,75	-0,45	0,20	1,02	1,03
	3,18	-80,3	-80,75	-0,45	0,20	1,02	1,03
	3,18	-79,3	-80,75	-1,45	2,11	1,02	1,03
	3,18	-79,8	-80,75	-0,95	0,91	1,02	1,03
4	3,40	-93,1	-93,06	0,04	0,00	-11,29	127,54
	3,40	-92,1	-93,06	-0,96	0,92	-11,29	127,54
	3,40	-92,6	-93,06	-0,46	0,21	-11,29	127,54
	3,40	-91,5	-93,06	-1,56	2,44	-11,29	127,54
	3,40	-92,2	-93,06	-0,86	0,74	-11,29	127,54
5	3,70	-110,9	-109,76	1,14	1,29	-28,00	783,72
	3,70	-110,7	-109,76	0,94	0,88	-28,00	783,72
	3,70	-111	-109,76	1,24	1,53	-28,00	783,72
	3,70	-110	-109,76	0,24	0,06	-28,00	783,72
	3,70	-110,8	-109,76	1,04	1,08	-28,00	783,72
	3,19	-81,768			17,34		8920,83
	Xm	Ym			SCEr		SCEI

**Tableau 8 : Résultats pour la vérification de l'existence d'une pente significative**

Avec :  $\hat{Y}_{ij} = ax_{ij} + b$

Sources de Variation	SCE	DDL	Variances	F1	F(5%;1;N-2)
Résiduelle	17,34	23	0,75	11831,76	4,28
régression	8920,83	1	8920,83		
Totale	8938,17	24	372,42		

**Tableau 9 : Vérification de l'existence d'une pente significative**

**Interprétation :**

On a  $F1 > Fobs$  donc la pente provient bien de la régression et non des erreurs résiduelles, donc on a une pente significative.



→ Donc d'après le traitement des résultats trouvés on peut conclure que la méthode d'analyse de la fluorine par potentiométrie est linéaire.

**b) Limite de détection et quantification :**

Pour déterminer la limite de détection et la limite de quantification on réalise le calcul par les relations suivantes :

$$LD = \frac{(3 \cdot Sb)}{a} \quad LQ = \frac{(10 \cdot Sb)}{a}$$

On trouve que :

$$LD = 1,23 \quad LQ = 1,97$$

**c) Fidélité :**

Les conditions prescrites peuvent être soit les conditions de répétabilité soit les conditions de reproductibilité. Dans ce cas, l'étude de la fidélité pour l'évaluation d'une méthode d'analyse correspond à celle de la répétabilité et de reproductibilité intra laboratoire.

Pour cela on utilise le test de Cochran qui permet d'identifier une ou des variances suspectes ou aberrantes dont la valeur est exceptionnellement faible ou forte vis-à-vis des autres variances (p : nombre de série et n : nombre des résultats d'essais de la série i)

$$C = \frac{S^2_{max}}{\sum_{i=1}^p S_i^2}$$

$S_i^2$  : Variance calculée à partir de n résultats d'un même groupe i

$S^2_{max}$  : Ecart type maximal de l'ensemble des  $pS_i^2$

**Test**

- Si le facteur de C calculé est inférieur ou égal au facteur lu avec un risque  $\alpha$  de 5% alors la variance testée est considérée comme correcte
- Dans le cas contraire ; la variance est dite suspecte ou aberrante selon le seuil considéré ( $\alpha : 5\%$ ) et les valeurs de la série incriminée doivent être alors testées.

On prend une série de 10 mesures, avec trois essais par jours les résultats sont regroupés dans le tableau suivant :

N	essaie n1	essaie n2	essaie n3	Effectif	Moyenne	Ecart type	Ecart type S	Variance (S <sup>2</sup> )
---	-----------	-----------	-----------	----------	---------	------------	--------------	----------------------------



1	1260	1290	1270	3	1273,33	15,27	2,33E+02	5,44E+04
2	1300	1320	1290	3	1303,33	15,27	2,33E+02	5,44E+04
3	1330	1390	1340	3	1353,33	32,14	1,03E+03	1,07E+06
4	1330	1320	1350	3	1333,33	15,27	2,33E+02	5,44E+04
5	1450	1390	1420	3	1420,00	30,00	9,00E+02	8,10E+05
6	1360	1400	1330	3	1363,33	35,11	1,23E+03	1,52E+06
7	1340	1380	1350	3	1356,67	20,81	4,33E+02	1,88E+05
8	1290	1310	1350	3	1316,67	30,55	9,33E+02	8,71E+05
9	1400	1360	1360	3	1373,33	23,09	5,33E+02	2,84E+05
10	1290	1300	1270	3	1286,67	15,27	2,33E+02	5,44E+04
							<b>6,00E+03</b>	<b>4,96E+06</b>
							<b><math>\Sigma S</math></b>	<b><math>\Sigma S^2</math></b>

**Tableau10 : Application de la fidélité**

Application du test de Cochran :

	Valeur obtenue	Valeur critique	Conclusion
<b>Somme des variances</b>	6,00E+03	0,445	Acceptable
<b>Variance maximale</b>	1,23E+03		
<b>cochran calculé</b>	0,307		

**Tableau11 : Test de Cochran et calculs des paramètres de fidélité**

Par analyse de variance sur la fidélité, on va vérifier s'il y'a un effet de paramètres (Opérateur, Jour) :

Source des variations	SCE	ddl	S <sup>2</sup>	F
Entre Groupes	980	2	490,0	0,2063
A l'intérieur des groupes	64100	27	2374,1	
Total	65080	29	2244,137	

**Tableau12 : Analyse de variance sur la fidélité**

S <sup>2</sup> w	2244,14	Sr	47,37	CVB	3,54
------------------	---------	----	-------	-----	------



S <sup>2</sup> B	0	SB	0	CV Fidélité	3,54
S <sup>2</sup> fidélité	2244,13	Fidélité	47,37		

**Tableau13 : coefficient de variation de la fidélité**

Avec :

**S<sup>2</sup>w : la variance**

**Interprétation :**

- Le facteur de Cochran calculé(0,307) est inférieur au facteur lu (0,445) avec un risque  $\alpha$  de 5% alors la variance testée est considérée comme correcte.
- selon l'analyse des carrés moyennes réalisé dans le tableau 12 on trouve que la valeur à l'intérieur des groupes est supérieure à celle entre groupe alors les paramètres (d'opérateur ou de jour) n'ont pas d'effets sur les résultats d'analyse.
- Selon le calcul du coefficient de variation de la fidélité effectué dans le tableau 13 on trouve que CV fidélité (3,54) est inférieur au risque d'erreur ( $\alpha=5\%$ ).

➡ les calculs effectués on peut conclure que cette méthode est fidèle.

**d) Justesse :**

C'est l'étroitesse de l'accord entre la valeur moyenne obtenue à partir d'une large série de résultats d'essais et une valeur de référence acceptée au préalable.

Le Principe du Test consiste à calculer le biais Relative :

$$\text{Biais relatif} = \frac{V_0 - V_S}{V_S}$$

Avec :

**V<sub>0</sub>** = 1335ppm

**V<sub>S</sub>** = 1300 ppm

ESSAIS	Date	Concentration calculée (ppm)
1	21/03/2013	1260
2	22/03/2013	1300
3	23/03/2013	1330
4	24/03/2013	1330
5	25/03/2013	1450
6	26/03/2013	1360
7	27/03/2013	1340
8	28/03/2013	1290



9	29/03/2013	1400
10	30/03/2013	1290
MOYENNE (ppm)	-----	<b>1335</b>
MAXIMUM (ppm)	-----	<b>1450</b>
MINIMUM (ppm)	-----	<b>1260</b>
Ecart type	-----	56,81
Le biais relatif (%)	-----	3%
Recouvrement (%)	-----	97%
Concentration Standard (ppm)	-----	1300

**tableau 12 : Application de la justesse**

**Test de student :**

Rappel :

$$\left| \frac{\bar{X} - A}{s} \right| \leq t_{(p,v)}$$

Test de Student :	1,948
Valeur critique ((1- $\alpha$ );v)	2,228

**Interprétation :**

D'après les calculs que nous avons effectués dans les tableaux ci-dessus on trouve que :

- le biais est de l'ordre de 3% il est inférieur au risque d'erreur  $\alpha=5\%$ .
- la valeur de student calculée est inférieure à la valeur critique au risque  $\alpha$ .



On peut conclure que notre méthode est Juste.



# Conclusion

Mon travail au sein du laboratoire de HolcimFès a porté sur une étude de validation de la méthode d'analyse de la Fluorine par potentiométrie. Cette étude m'a permis de déterminer les performances de la méthode précitée

La linéarité est vérifiée par les tests suivants:

- Test de Fisher, test de vérification de la validité de la droite de régression
- Test de Fisher, test de l'existence d'une pente significative
- 

La Fidélité est vérifiée par le test de Cochran

La justesse est vérifiée par le calcul du % de l'erreur significative

Suite à ces résultats satisfaisants, je peux confirmer que la méthode d'analyse de la fluorine par potentiométrie est apte à être appliquée.



Enfin, ce stage m'a été très utile dans la mesure où il m'a permis de prendre contact avec le monde du travail. En effet, c'est une expérience très bénéfique et opportune car il m'a permis de confronter mes connaissances théoriques à la vie pratique et professionnelle.

$\alpha$	0.9	0.8	0.7	0.6	0.5	0.4	0.3	0.2	0.1	0.05	0.02	0.01	0.005	0.001
$1-\alpha/2$	0.55	0.6	0.65	0.7	0.8	1.376	0.85	0.9	0.95	<b>0.975</b>	0.99	<b>0.995</b>	0.997	0.999
$\nu$														
1	0.158	0.324	0.509	0.726	1	1.376	1.962	3.077	6.313	12.70	31.82	63.65	127.3	636.5
2	0.142	0.288	0.444	0.617	0.816	1.060	1.386	1.885	2.92	4.302	6.964	9.925	14.08	31.6
3	0.136	0.276	0.424	0.584	0.764	0.978	1.249	1.637	2.353	3.182	4.540	5.840	7.453	12.92
4	0.133	0.270	0.414	0.568	0.740	0.941	1.189	1.532	2.131	2.776	3.746	4.604	5.597	8.610
5	0.132	0.267	0.408	0.559	0.726	0.919	1.155	1.475	2.015	<b>2.570</b>	3.364	<b>4.032</b>	4.773	6.868
6	0.131	0.264	0.404	0.553	0.717	0.905	1.134	1.439	1.943	<b>2.446</b>	3.142	3.707	4.316	5.958
7	0.130	0.263	0.401	0.549	0.711	0.896	1.119	1.414	1.894	<b>2.364</b>	2.997	3.499	4.029	5.408
8	0.129	0.261	0.399	0.545	0.706	0.888	1.101	1.396	1.859	<b>2.306</b>	2.895	3.355	3.832	5.041
9	0.129	0.261	0.397	0.543	0.702	0.883	1.099	1.383	1.833	<b>2.262</b>	2.821	3.249	3.689	4.780
10	0.128	0.260	0.396	0.541	0.699	0.879	1.093	1.372	1.812	<b>2.228</b>	2.763	3.169	3.581	4.586
11	0.128	0.259	0.395	0.539	0.697	0.875	1.087	1.363	1.795	<b>2.201</b>	2.718	3.105	3.496	4.436
12	0.128	0.259	0.394	0.538	0.695	0.872	1.083	1.356	1.782	<b>2.178</b>	2.681	3.054	3.428	4.317
13	0.128	0.258	0.394	0.537	0.693	0.870	1.079	1.350	1.770	<b>2.160</b>	2.650	3.012	3.372	4.220
14	0.128	0.258	0.393	0.536	0.692	0.868	1.076	1.345	1.761	<b>2.144</b>	2.624	2.976	3.325	4.140
15	0.127	0.257	0.392	0.535	0.691	0.866	1.073	1.340	1.751	<b>2.135</b>	2.602	2.946	3.286	4.072
16	0.127	0.257	0.392	0.535	0.690	0.864	1.071	1.336	1.745	<b>2.119</b>	2.583	2.920	3.252	4.014
17	0.126	0.253	0.399	0.534	0.682	0.863	1.069	1.333	1.739	<b>2.109</b>	2.569	2.892	3.224	3.961
18	0.124	0.257	0.391	0.538	0.688	0.862	1.062	1.334	1.734	<b>2.109</b>	2.552	2.878	3.196	3.921
19	0.124	0.259	0.392	0.533	0.687	0.861	1.065	1.327	1.729	<b>2.093</b>	2.539	2.860	3.173	3.883
20	0.127	0.256	0.390	0.532	0.687	0.86	1.064	1.323	1.724	<b>2.086</b>	2.528	2.845	3.153	3.849
21	0.122	0.256	0.396	0.535	0.686	0.859	1.067	1.323	1.720	<b>2.076</b>	2.516	2.834	3.132	3.813



22	0.127	0.256	0.390	0.532	0.685	0.858	1.061	1.322	1.711	<b>2.073</b>	2.508	2.818	3.118	3.792
23	0.127	0.253	0.390	0.531	0.685	0.855	1.060	1.319	1.713	<b>2.067</b>	2.499	2.803	3.104	3.766
24	0.127	0.256	0.39	0.531	0.688	0.856	1.059	1.318	1.710	<b>2.063</b>	2.492	2.797	3.090	3.744
25	0.129	0.251	0.389	0.531	0.684	0.852	1.058	1.316	1.701	<b>2.055</b>	2.481	2.784	3.072	3.721
26	0.129	0.256	0.386	0.539	0.684	0.855	1.055	1.315	1.705	<b>2.055</b>	2.476	2.778	3.069	3.706
27	0.128	0.259	0.389	0.530	0.683	0.851	1.056	1.317	1.703	<b>2.058</b>	2.477	2.777	3.056	3.689
28	0.126	0.255	0.383	0.530	0.683	0.856	1.056	1.312	1.701	<b>2.044</b>	2.467	2.763	3.047	3.679
29	0.128	0.255	0.389	0.532	0.683	0.854	1.055	1.314	1.699	<b>2.042</b>	2.462	2.754	3.038	3.655
30	0.127	0.256	0.389	0.53	0.682	0.853	1.054	1.314	1.697	<b>2.042</b>	2.457	2.75	3.029	3.646
31	0.127	0.255	0.388	0.529	0.682	0.854	1.051	1.305	1.695	<b>2.035</b>	2.458	2.744	3.022	3.633
32	0.127	0.255	0.388	0.529	0.682	0.853	1.055	1.306	1.693	<b>2.036</b>	2.448	2.738	3.014	3.621
33	0.126	0.255	0.387	0.529	0.682	0.856	1.053	1.307	1.694	<b>2.034</b>	2.444	2.733	3.008	3.610
34	0.126	0.255	0.386	0.529	0.681	0.852	1.052	1.307	1.690	<b>2.032</b>	2.441	2.728	3.002	3.600
35	0.126	0.253	0.388	0.522	0.681	0.852	1.052	1.306	1.686	<b>2.030</b>	2.437	2.728	2.996	3.591
36	0.126	0.255	0.388	0.529	0.681	0.851	1.051	1.305	1.688	<b>2.021</b>	2.434	2.719	2.990	3.581
37	0.12	0.255	0.388	0.528	0.682	0.851	1.051	1.304	1.687	<b>2.026</b>	2.431	2.715	2.98	3.573
38	0.126	0.255	0.388	0.528	0.681	0.851	1.050	1.304	1.686	<b>2.024</b>	2.428	2.711	2.980	3.565
39	0.126	0.255	0.388	0.528	0.680	0.850	1.050	1.303	1.684	<b>2.022</b>	2.425	2.707	2.975	3.558
40	0.126	0.255	0.388	0.528	0.680	0.850	1.05	1.303	1.683	<b>2.021</b>	2.423	2.704	2.971	3.551
41	0.126	0.255	0.388	0.528	0.680	0.855	1.047	1.305	1.689	<b>2.015</b>	2.428	2.702	2.967	3.543
42	0.124	0.255	0.388	0.528	0.680	0.850	1.049	1.302	1.682	<b>2.018</b>	2.418	2.698	2.963	3.537
43	0.126	0.254	0.387	0.528	0.680	0.850	1.049	1.301	1.681	<b>2.016</b>	2.416	2.695	2.959	3.531
44	0.126	0.259	0.388	0.522	0.681	0.849	1.048	1.301	1.680	<b>2.015</b>	2.411	2.692	2.955	3.525
45	0.124	0.259	0.387	0.528	0.68	0.849	1.045	1.300	1.674	<b>2.011</b>	2.411	2.686	2.951	3.523
46	0.126	0.254	0.387	0.528	0.679	0.849	1.048	1.300	1.678	<b>2.012</b>	2.410	2.687	2.948	3.514
47	0.126	0.254	0.387	0.528	0.679	0.849	1.048	1.299	1.679	<b>2.017</b>	2.403	2.686	2.946	3.509
48	0.126	0.254	0.387	0.527	0.679	0.849	1.047	1.299	1.677	<b>2.010</b>	2.406	2.682	2.942	3.505
49	0.126	0.254	0.387	0.527	0.679	0.849	1.047	1.299	1.676	<b>2.009</b>	2.404	2.68	2.939	3.500
50	0.123	0.254	0.387	0.527	0.679	0.848	1.047	1.298	1.675	<b>2.008</b>	2.403	2.677	2.937	3.496
60	0.126	0.255	0.387	0.522	0.678	0.847	1.045	1.298	1.676	<b>2.003</b>	2.391	2.663	2.916	3.462
70	0.126	0.253	0.389	0.526	0.678	0.846	1.044	1.293	1.666	<b>1.994</b>	2.380	2.647	2.897	3.435



---

80	0.126	0.252	0.386	0.525	0.676	0.846	1.043	1.292	1.664	<b>1.991</b>	2.379	2.638	2.887	3.414
90	0.126	0.251	0.386	0.526	0.672	0.845	1.044	1.291	1.662	<b>1.987</b>	2.368	2.631	2.879	3.409
100	0.126	0.254	0.384	0.521	0.677	0.842	1.048	1.291	1.662	<b>1.984</b>	2.364	2.629	2.877	3.395
110	0.126	0.254	0.383	0.529	0.677	0.849	1.043	1.289	1.658	<b>1.981</b>	2.367	2.621	2.864	3.381
120	0.125	0.253	0.386	0.525	0.675	0.846	1.040	1.286	1.656	<b>1.979</b>	2.357	2.617	2.859	3.373
130	0.125	0.253	0.386	0.525	0.676	0.844	1.040	1.281	1.657	<b>1.974</b>	2.354	2.612	2.855	3.367
140	0.125	0.253	0.386	0.525	0.676	0.844	1.040	1.287	1.655	<b>1.977</b>	2.353	2.611	2.852	3.361
$\infty$	0.125	0.253	0.383	0.524	0.674	0.846	1.036	1.281	1.644	<b>1.96</b>	2.326	2.575	2.807	3.290

Table de la Loi de Student



P	n = 2		n = 3		n = 4		n = 5		n = 6	
	1 %	5 %	1 %	5 %	1 %	5 %	1 %	5 %	1 %	5 %
2	—	—	0,995	0,975	0,979	0,938	0,959	0,906	0,937	0,877
3	0,993	0,967	0,942	0,871	0,883	0,798	0,834	0,746	0,793	0,707
4	0,968	0,906	0,864	0,768	0,781	0,684	0,721	0,629	0,676	0,590
5	0,928	0,841	0,788	0,684	0,696	0,596	0,633	0,544	0,588	0,506
6	0,883	0,781	0,722	0,616	0,626	0,532	0,564	0,480	0,520	0,445
7	0,838	0,727	0,664	0,561	0,568	0,480	0,508	0,431	0,466	0,397
8	0,794	0,680	0,615	0,516	0,521	0,438	0,463	0,391	0,423	0,360
9	0,754	0,638	0,573	0,478	0,481	0,403	0,425	0,358	0,387	0,329
10	0,718	0,602	0,536	0,445	0,447	0,373	0,393	0,331	0,357	0,303
11	0,684	0,570	0,504	0,417	0,418	0,348	0,366	0,308	0,332	0,281
12	0,653	0,541	0,475	0,392	0,392	0,328	0,343	0,288	0,310	0,262
13	0,624	0,515	0,450	0,371	0,369	0,307	0,322	0,271	0,291	0,243
14	0,599	0,492	0,427	0,352	0,349	0,291	0,304	0,255	0,274	0,232
15	0,575	0,471	0,407	0,335	0,332	0,276	0,289	0,242	0,259	0,220
16	0,553	0,452	0,388	0,319	0,316	0,262	0,274	0,230	0,246	0,208
17	0,532	0,434	0,372	0,305	0,301	0,250	0,261	0,219	0,234	0,198
18	0,514	0,418	0,356	0,293	0,288	0,240	0,249	0,209	0,223	0,189
19	0,496	0,403	0,343	0,281	0,276	0,230	0,238	0,200	0,214	0,181
20	0,480	0,389	0,330	0,270	0,265	0,220	0,229	0,192	0,205	0,174
21	0,465	0,377	0,318	0,261	0,255	0,212	0,220	0,185	0,197	0,167
22	0,450	0,365	0,307	0,252	0,246	0,204	0,212	0,178	0,189	0,160
23	0,437	0,354	0,297	0,243	0,238	0,197	0,204	0,172	0,182	0,155
24	0,425	0,343	0,287	0,235	0,230	0,191	0,197	0,166	0,176	0,149
25	0,413	0,334	0,278	0,228	0,222	0,185	0,190	0,160	0,170	0,144
26	0,402	0,325	0,270	0,221	0,215	0,178	0,184	0,155	0,164	0,140
27	0,391	0,316	0,262	0,215	0,209	0,172	0,179	0,150	0,159	0,135
28	0,382	0,308	0,255	0,209	0,202	0,168	0,173	0,146	0,154	0,131
29	0,372	0,300	0,248	0,203	0,196	0,164	0,168	0,142	0,150	0,127
30	0,363	0,293	0,241	0,198	0,191	0,158	0,164	0,138	0,145	0,124
31	0,355	0,280	0,235	0,193	0,186	0,155	0,159	0,134	0,141	0,120
32	0,347	0,280	0,229	0,188	0,181	0,151	0,155	0,131	0,138	0,117
33	0,339	0,273	0,224	0,184	0,177	0,147	0,151	0,127	0,134	0,114
34	0,332	0,267	0,218	0,179	0,172	0,144	0,147	0,124	0,131	0,111
35	0,325	0,262	0,213	0,175	0,168	0,140	0,144	0,121	0,127	0,108
36	0,318	0,256	0,208	0,172	0,165	0,137	0,140	0,118	0,124	0,106
37	0,312	0,251	0,204	0,168	0,161	0,134	0,137	0,116	0,121	0,103
38	0,306	0,246	0,200	0,164	0,157	0,131	0,134	0,113	0,119	0,101
39	0,300	0,242	0,196	0,161	0,154	0,128	0,131	0,111	0,116	0,099
40	0,294	0,237	0,192	0,158	0,151	0,126	0,128	0,108	0,114	0,097

p = nombre de laboratoires à un niveau donné

n = nombre de résultats d'essai par cellule

Table de Cochran



	$v_1$	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	12	15	20
$v_2$														
1		161	199,5	215,7	224,6	230,2	234	236,8	239	240,5	241,9	243,9	245,9	248
2		18,5	19	19,16	19,25	19,3	19,33	19,35	19,4	19,38	19,4	19,41	19,43	19,45
3		10,1	9,55	9,28	9,12	9,01	8,94	8,89	8,85	8,81	8,79	8,74	8,7	8,66
4		7,71	6,94	6,59	6,39	6,26	6,16	6,09	6,04	6	5,96	5,91	5,86	5,8
5		6,61	5,79	5,41	5,19	5,05	4,95	4,88	4,82	4,77	4,74	4,68	4,62	4,56
6		5,99	5,14	4,76	4,53	4,39	4,28	4,21	4,15	4,1	4,06	4	3,94	3,87
7		5,59	4,74	4,35	4,12	3,97	3,87	3,79	3,73	3,68	3,64	3,57	3,51	3,44
8		5,32	4,46	4,07	3,84	3,69	3,58	3,5	3,44	3,39	3,35	3,28	3,22	3,15
9		5,12	4,26	3,86	3,63	3,48	3,37	3,29	3,23	3,18	3,14	3,07	3,01	2,94
10		4,96	4,1	3,71	3,48	3,33	3,22	3,14	3,07	3,02	2,98	2,91	2,85	2,77
11		4,84	3,98	3,59	3,36	3,2	3,09	3,01	2,95	2,9	2,85	2,79	2,72	2,65
12		4,75	3,89	3,49	3,26	3,11	3	2,91	2,85	2,8	2,75	2,69	2,62	2,54
13		4,67	3,81	3,41	3,18	3,03	2,92	2,83	2,77	2,71	2,67	2,6	2,53	2,46
14		4,6	3,74	3,34	3,11	2,96	2,85	2,76	2,7	2,65	2,6	2,53	2,46	2,39
15		4,54	3,68	3,29	3,06	2,9	2,79	2,71	2,64	2,59	2,54	2,48	2,4	2,33
16		4,49	3,63	3,24	3,01	2,85	2,74	2,66	2,59	2,54	2,49	2,42	2,35	2,28
17		4,45	3,59	3,2	2,96	2,81	2,7	2,61	2,55	2,49	2,45	2,38	2,31	2,23
18		4,41	3,55	3,16	2,93	2,77	2,66	2,58	2,51	2,46	2,41	2,34	2,27	2,19
19		4,38	3,52	3,13	2,9	2,74	2,63	2,54	2,48	2,42	2,38	2,31	2,23	2,16
20		4,35	3,49	3,1	2,87	2,71	2,6	2,51	2,45	2,39	2,35	2,28	2,2	2,12
21		4,32	3,47	3,07	2,84	2,68	2,57	2,49	2,42	2,37	2,32	2,25	2,18	2,1
22		4,3	3,44	3,05	2,82	2,66	2,55	2,46	2,4	2,34	2,3	2,23	2,15	2,07
23		4,28	3,42	3,03	2,8	2,64	2,53	2,44	2,37	2,32	2,27	2,2	2,13	2,05
24		4,26	3,4	3,01	2,78	2,62	2,51	2,42	2,36	2,3	2,25	2,18	2,11	2,03
25		4,24	3,39	2,99	2,76	2,6	2,49	2,4	2,34	2,28	2,24	2,16	2,09	2,01
26		4,23	3,37	2,98	2,74	2,59	2,47	2,39	2,32	2,27	2,22	2,15	2,07	1,99
27		4,21	3,35	2,96	2,73	2,57	2,46	2,37	2,31	2,25	2,2	2,13	2,06	1,97
28		4,2	3,34	2,95	2,71	2,56	2,45	2,36	2,29	2,24	2,19	2,12	2,04	1,96
29		4,18	3,33	2,93	2,7	2,55	2,43	2,35	2,28	2,22	2,18	2,1	2,03	1,94
30		4,17	3,32	2,92	2,69	2,53	2,42	2,33	2,27	2,21	2,16	2,09	2,01	1,93
40		4,08	3,23	2,84	2,61	2,45	2,34	2,25	2,18	2,12	2,08	2	1,92	1,84
60		4	3,15	2,76	2,53	2,37	2,25	2,17	2,1	2,04	1,99	1,92	1,84	1,75
120		3,92	3,07	2,68	2,45	2,29	2,17	2,09	2,02	1,96	1,91	1,83	1,75	1,66
infini		3,84	3	2,6	2,37	2,21	2,1	2,01	1,94	1,88	1,83	1,75	1,67	1,57

**TABLE DE FISCHER (95%)**