

Année Universitaire : 2020-2021

**Master Sciences et Techniques GMP**  
**Génie des Matériaux et des Procédés**

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

**Mise en œuvre des cartes de contrôle de Shewhart pour  
l'analyse des éléments Cu, Pb et Zn par spectrométrie  
d'émission atomique à ICP**

**Présenté par:**

**BOURAI MOUHSIN**

**Encadré par:**

**Pr HICHAM CHTIOUI**

**FST-FES**

**Pr YASSINE FLIOU**

**ONHYM-RABAT**

**Soutenu Le 16 Juin 2021 devant le jury composé de:**

- Pr H. CHTIOUI      FST FES
- Pr AW. BOUAYAD      FST FES
- Pr M. CHAOUQI      FST FES

**Stage effectué à : L'office National des Hydrocarbures et des Mines –  
RABAT**

2020/2021

**Master Sciences et Techniques : Génie des Matériaux et des Procédés**

**Nom et prénom: BOURAIS MOUHSIN**

**Titre: Mise en œuvre des cartes de contrôle de shewhart pour l'analyse des éléments Cu, Pb et Zn par spectrométrie d'émission atomique à ICP**

**Résumé**

La Maîtrise Statistique des Procédés (MSP) est un outil de contrôle qualité normalisé à l'échelle internationale, il permet d'évaluer, régler et valider l'ensemble des étapes du processus des prestations chimiques conformément aux normes internationales en vigueur. Ce travail a pour objectif de mettre en œuvre des cartes de contrôle de Shewhart pour l'analyse des éléments Cu, Pb et Zn par spectrométrie d'émission atomique à ICP, vue l'importance de ces métaux de base dans le domaine de l'exploration minière ainsi que leurs utilisations très variées dans de nombreux secteurs industriels. Les données d'analyse obtenues ont servi pour le calcul statistique de la moyenne, de l'écart type, des tests des valeurs aberrantes, de normalité et par la suite, l'établissement des cartes de contrôle des témoins les plus fiables en termes de justesse et d'homogénéité au cours des essais.

**Mots clés: Les métaux de base – Spectrométrie d'émission atomique à ICP - MSP**

## Remerciements

*Au terme de ce projet de fin d'études je souhaite adresser mes remerciements les plus sincères aux personnes qui m'ont apporté leur aide et qui ont contribué à l'élaboration de ce rapport.*

*A cette occasion, je tiens à remercier profondément Monsieur **A. LAHKIM**, chef de département de la chimie minérale.*

*Je remercie vivement **Mr FLIOU Yassine** et **Mr HAIDAR El Mehdi**, qui m'ont encadré techniquement pendant la durée de stage, sans hésiter à aucun moment de me consacrer une part de leur temps précieux, afin de m'aider dans les différentes étapes de la réalisation et l'avancement de ce projet, ainsi que pour leur grande patience dont ils ont su faire preuve malgré leurs nombreuses charges.*

*Je tiens à exprimer ma gratitude et présenter mes Chaleureux remerciements à Monsieur le Professeur **HICHAM CHTIOUI** d'avoir accepté de m'encadrer tout le long de cette période, pour sa patience, sa disponibilité et surtout ses judicieux conseils, qui ont contribué à alimenter ma réflexion.*

*Je remercie les membres du jury Pr **AW.BOUAYAD** Pr **M.CHAOUQI** d'avoir accepté d'honorer par leur présence ma soutenance.*

*Et finalement, je remercie mes parents qui m'ont encouragé dans la poursuite de mes études ainsi pour leur amour, leurs sacrifices et leur soutien.*

*C'est avec un grand plaisir que je réserve ces lignes en signe de gratitude et de reconnaissance à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin afin de réaliser ce travail.*

## Liste des figures

Figure 1: Organigramme de l'ONHYM.....	4
Figure 2: Organigramme des prestations <i>DLM</i> .....	5
Figure 3: Préparation mécanique des échantillons .....	6
Figure 4: Etudes et essais de valorisation .....	6
Figure 5: Etudes pétrographiques et Minéralogique.....	7
Figure 6: Schéma représentatif de la chalcopryrite CuFeS.....	13
Figure 7: Schéma représentatif de la covellite CuS.....	13
Figure 8: Schéma représentatif de la Malachite CuCO <sub>3</sub> Cu(OH) <sub>2</sub> .....	13
Figure 9: Schéma représentatif de la cuprite Cu <sub>2</sub> O.....	13
Figure 10: Schéma représentatif de la galène PbS.....	14
Figure 11: Schéma représentatif de la blende ZnS .....	16
Figure 12: Concasseur à mâchoires et à cylindres.....	17
Figure 13: Diviseur à rifles pour l'échantillonnage.....	17
Figure 14: Pulvérisateur et Broyeur à disque .....	18
Figure 15: Schéma de l'appareillage d'un spectromètre ICP-AES.....	21
Figure 16: Photographie représentant le système d'introduction de l'échantillon.....	21
Figure 17: Nébuliseurs concentriques .....	22
Figure 18: Chambre de nébulisation.....	22
Figure 19: Plasma obtenu par couplage inductif .....	24
Figure 20: schéma de principe du système optique .....	24
Figure 21: schéma d'un réseau en 2 dimensions .....	25
Figure 22: Processus d'analyse des métaux de base par ICP-AES.....	26
Figure 23: droite d'étalonnage de l'élément Pb- ICP-AES .....	29
Figure 24: Exemple d'une carte de contrôle statistique d'un processus .....	30
Figure 25: Histogramme de distribution Normale de l'élément Cuivre pour l'échantillon JC – 67.....	39
Figure 26: Histogramme de distribution Normale de l'élément Plomb pour l'échantillon JC – 67.....	40
Figure 27: Histogramme de distribution Normale de l'élément Zinc pour l'échantillon JC – 67 .....	42
Figure 28: Carte de contrôle Shewhart du Cuivre pour l'échantillon JC – 67.....	44
Figure 29: Carte de contrôle Shewhart du Plomb pour l'échantillon JC – 67 .....	45
Figure 30: Carte de contrôle Shewhart du Zinc pour l'échantillon JC – 67 .....	46

## Liste des tableaux

Tableau 1:Exemples des Modes opératoires et des instructions d'analyses.....	8
Tableau 2:Liste des équipements existants.....	9
Tableau 3:Les prestations chimiques réalisées aux Laboratoires Mines .....	10
Tableau 4:les concentrations des gammes d'étalonnage utilisée.....	28
Tableau 5: Programme d'analyse des éléments Cu, Pb et Zn.....	29
Tableau 6:Valeurs déterminées du témoin Jc-67 étudié pendant 30 jours.....	36
Tableau 7: Test de normalité (Shapiro-wilk) de l'élément Cuivre pour l'échantillon JC – 67.....	39
Tableau 8: Dépouillements des résultats de l'élément Plomb pour l'échantillon JC – 67.....	40
Tableau 9: Test de normalité (Shapiro-wilk) de l'élément Plomb pour l'échantillon JC – 67 .....	41
Tableau 10: Dépouillements des résultats de l'élément Zinc pour l'échantillon JC – 67.....	41
Tableau 11: Test de normalité (Shapiro-wilk) de l'élément Zinc pour l'échantillon JC – 67 .....	43

## Liste des acronymes

ONHYM	Office National des Hydrocarbures et des Mines
BRPM	Bureau de Recherches et de Participations Minières
ONAREP	Office National de Recherches et d'Exploitations Pétrolières
DLS	Direction des Laboratoires et Services techniques
DLM	Division des Laboratoires Mines
DCMI	Département de Chimie Minérale
ISO	Organisation internationale de normalisation
ISO 9001	Norme de la mise en place d'un système de management de la qualité
ISO 17025	Norme d'accréditations des laboratoires d'étalonnages et d'essais
LIMS	"Laboratory Information Management System"
PsM	Processus Management
PsR	Processus Réalisation
PsS	Processus Support
PsR/01	Processus réception
PsR/02	Processus préparation des échantillons
PsR/03	Processus réalisation des prestations Minéralurgiques
PsR/04	Processus réalisation des prestations Chimiques
PsR/05	Processus réalisation des prestations Minéralogiques
MRC	Matériaux de Référence certifiés
MRI	Matériaux de Référence Internes
ICP-AES	Spectrométrie d'Emission Atomique à Plasma à Couplage Inductif
HF	Acide fluorhydrique
HCl	Acide chlorhydrique
HNO3	Acide nitrique
HClO4	Acide perchlorique
ppm	Concentration en partie par million
MSP	Maîtrise statistique des procédés

## Sommaire

<b>Introduction</b> .....	<b>1</b>
<b>Chapitre I : Présentation de l'ONHYM et de la division Laboratoires Mines</b> .....	<b>2</b>
1. Présentation de l'ONHYM .....	3
2. Historique : .....	3
3. Missions : .....	3
4. Organisation : .....	4
4.1 Division des Laboratoires Mines : .....	4
4.1.1 Processus Réception PsR/01 : .....	5
4.1.2 Processus Préparation des échantillons PsR/02 : .....	5
4.1.3 Processus de prestations Minéralurgiques PsR/03:.....	6
4.1.4 Processus de prestations Minéralogiques PsR/05 : .....	6
4.1.5 Processus de prestations chimiques PsR/04 : .....	7
<b>ChapitreII: Généralités sur les métaux de base, spectrométrie d'émission atomique à ICP, la MSP</b> .....	<b>11</b>
1. Généralités sur la famille des métaux de base : .....	12
1.1 Généralités sur le cuivre : .....	12
1.1.1 Propriétés physico-chimiques du cuivre .....	12
1.1.2 Principaux minéraux du cuivre .....	12
1.2 Généralités sur le plomb : .....	14
1.2.1 Propriétés physico-chimiques du plomb : .....	14
1.2.2 Principaux minéraux du plomb : .....	14
1.3 Généralités sur le zinc : .....	15
1.3.1 Propriétés physico-chimiques du zinc : .....	15
1.3.2 Principaux minéraux du zinc : .....	15
2. Méthodes de préparation des échantillons géologiques : .....	16
2.1 Préparation mécanique : .....	16
2.1.1 Concassage : .....	16
2.1.2 Echantillonnage : .....	17
2.1.3 Pulvérisation : .....	17
2.2 Préparation chimique : .....	18
3. Spectrométrie d'émission atomique au plasma à couplage inductif (ICP-AES) .....	19
3.1 Principe de la spectrométrie d'émission atomique : .....	19
3.2 Principe de la spectrométrie d'émission atomique avec plasma couplé par induction (ICP-AES) : 20	
3.3 Appareillage : .....	20
3.3.1 Système d'introduction de l'échantillon : .....	21
3.3.2 Le système d'atomisation et d'excitation : .....	23
3.3.3 Le système optique : .....	24
3.3.4 Le système de détection et traitement du signal : .....	25
4. Processus d'analyse des métaux de base par ICP-AES : .....	26
4.1 Mise en solution des échantillons : .....	26
4.2 Préparation des solutions de calibration et étalonnage du spectromètre : .....	27

4.2.1 Préparation des solutions de calibration :	27
4.2.2 Choix des raies d'analyses :	28
4.2.3 Etalonnage d'ICP-AES :	29
5. Maîtrise statistique des procédés ou la MSP :	30
5.1 Carte de contrôle du processus :	30
5.2 Etapes de la mise en œuvre d'une carte de contrôle :	30
5.3 Cartes utilisées aux Laboratoires de l'ONHYM :	31
5.3.1 Cartes aux valeurs uniques :	31
5.3.2 Construction de la carte de contrôle :	34
<b>Chapitre III : Mise en œuvre de la carte de contrôle de shewhart pour l'analyse des éléments Cu, Pb et Zn Par spectrométrie d'émission atomique à ICP</b>	<b>35</b>
1. Choix et préparation des échantillons géologiques témoin de Cu, Pb, et Zn pour les cartes de contrôles	36
2. Mesure et collecte des valeurs pour la mise en œuvre des cartes de contrôle	36
3. Test des valeurs aberrantes	37
3.1 Test des valeurs aberrantes des éléments Cu, Pb et Zn dans l'échantillon JC67	37
3.1.1 Le cuivre	37
3.1.2 Le plomb	37
3.1.3 Le zinc	37
4. Test de normalité	38
4.1 Test de normalité des éléments Cu, Pb et Zn dans l'échantillon JC-67	38
4.1.1 Le Cuivre	38
4.1.2 Le Plomb :	40
4.1.3 Le Zinc :	41
5. Mise en œuvre de la carte de contrôle à valeur unique : cas de l'échantillon JC-67	43
5.1 Caractéristiques du contrôle de l'élément Cuivre pour l'échantillon JC – 67	43
5.2 Caractéristiques du contrôle de l'élément Plomb pour l'échantillon JC – 67	44
5.3 Caractéristiques du contrôle de l'élément Zinc pour l'échantillon JC – 67	45
<b>Conclusion</b>	<b>47</b>
<b>Références</b>	<b>48</b>
<b>Annexes</b>	<b>49</b>

## Introduction

Dans le but d'avoir une meilleure qualité des analyses chimiques, les laboratoires Mines de l'**ONHYM** accordent une nette importance à l'évaluation et la mise au point de ses méthodes d'analyses. Ils réalisent des prestations aussi bien pour les géologues de l'**ONHYM** que pour les clients externes. Ces prestations concernent les trois domaines suivants :

Minéralurgie, Chimie, Minéralogie. Sur lesquels, nous avons pu nous intéresser à la Chimie.

La chimie analytique est la partie de la chimie qui a pour objet la séparation des constituants d'un échantillon de matière, leur identification et la détermination de leurs quantités soit par des méthodes conventionnelles (dosages élément par élément), soit avec des méthodes physiques globales et plus rapides qui donnent la concentration de tous les éléments comme la spectrométrie d'absorption atomique (SAA), et la spectrométrie d'émission atomique à ICP.

C'est dans ce cadre que les laboratoires mines utilisent un concept intitulé « La maîtrise statistique des procédés », composé d'un ensemble d'actions permettant d'évaluer et de valider l'ensemble des étapes du processus des prestations chimiques conformément aux normes internationales en vigueur, et ce dans le but d'obtenir des résultats d'analyses chimiques précis et fiables. De même, la mise en place de cartes de contrôle, outil également statistique, constitue et demeure un moyen indispensable et nécessaire pour la surveillance de l'intégralité du processus analytique.

C'est dans cette perspective que nous allons essayer, à travers ce sujet, de mettre en œuvre des cartes de contrôle de Shewhart pour l'analyse des éléments Cu, Pb et Zn par spectrométrie d'émission atomique à ICP, métaux de base souvent recherchés pour leurs importances et leurs utilisations très variées dans de nombreux secteurs industriels.

**Le premier chapitre** concerne la présentation de l'**ONHYM** et les principales activités des laboratoires.

**Le deuxième chapitre** est réservé aux généralités sur les métaux de base (Cu, Pb et Zn), leur présence dans la nature et leurs propriétés physico-chimiques, ainsi que l'utilisation de la spectrométrie d'émissions atomiques-ICP pour le dosage chimique de ces éléments dans les matériaux géologiques.

**Le troisième chapitre** traite le processus expérimental de l'établissement des cartes de contrôle statistiques des éléments Cu, Pb et Zn par spectrométrie d'émission atomique à ICP.

---

*Chapitre I : Présentation de l'ONHYM et de la division  
Laboratoires Mines*

---

## **1. Présentation de l'ONHYM**

L'Office National d'Hydrocarbures et Mines, créé sous la dénomination ONHYM, est une organisation publique, tournée vers l'avenir et soutenue par une culture d'entreprise fondée sur la recherche de l'excellence, poursuit la mise en œuvre de sa stratégie globale qui a pour objectif de renforcer la dynamique d'ouverture sur le marché mondial et le développement des partenariats avec les investisseurs étrangers ou nationaux afin de stimuler la promotion des richesses pétrolières et minières du sous-sol marocain et de contribuer efficacement au développement économique et social de notre pays sous la Conduite Eclairée de **Sa Majesté le Roi Mohamed VI, que Dieu L'Assiste. [a].**

## **2. Historique :**

L'Office National des Hydrocarbures et des Mines (ONHYM) a été créé le 17 Août 2005, par la fusion du Bureau de Recherches et de Participations Minières BRPM et de l'Office National de Recherches et d'Exploitations Pétrolières ONREP. Une fusion qui a permis de reprendre et de développer tous leurs acquis, tant en matière d'expertise pour la recherche, la production et le traitement des substances minérales et hydrocarbures qu'en matière de coopération de promotion et de partenariat, pour donner un nouvel élan porté par une stratégie dynamique, synergique et renouvelée pour faire monter en puissance l'exploration minière et pétrolière et promouvoir le potentiel en hydrocarbures et minier du sous-sol marocain [b].

## **3. Missions :**

Conduire la recherche, l'exploration et l'exploitation des gisements d'hydrocarbures ou de schistes bitumineux, ainsi que des gisements miniers et de toute substance minérale (à l'exclusion des phosphates).

Impulser et soutenir toute action de nature à contribuer au développement de l'exploration et de l'exploitation des hydrocarbures et des substances minérales, notamment dans le cadre de partenariats.

Mettre à la disposition de tout opérateur des bases de données riches, fiables et accessibles sur le sol et le sous-sol national, ainsi qu'une documentation sur les dispositifs administratif, financier et juridique.

Négocier avec tout partenaire potentiel, les termes contractuels conformément aux dispositions légales en vigueur. [c].

#### 4. Organisation :

Pour accomplir ses missions, l'ONHYM a adopté un mode de gouvernance lui permettant d'exceller dans l'exécution de ses activités, au travers des directions métiers, portées par des fonctions support.

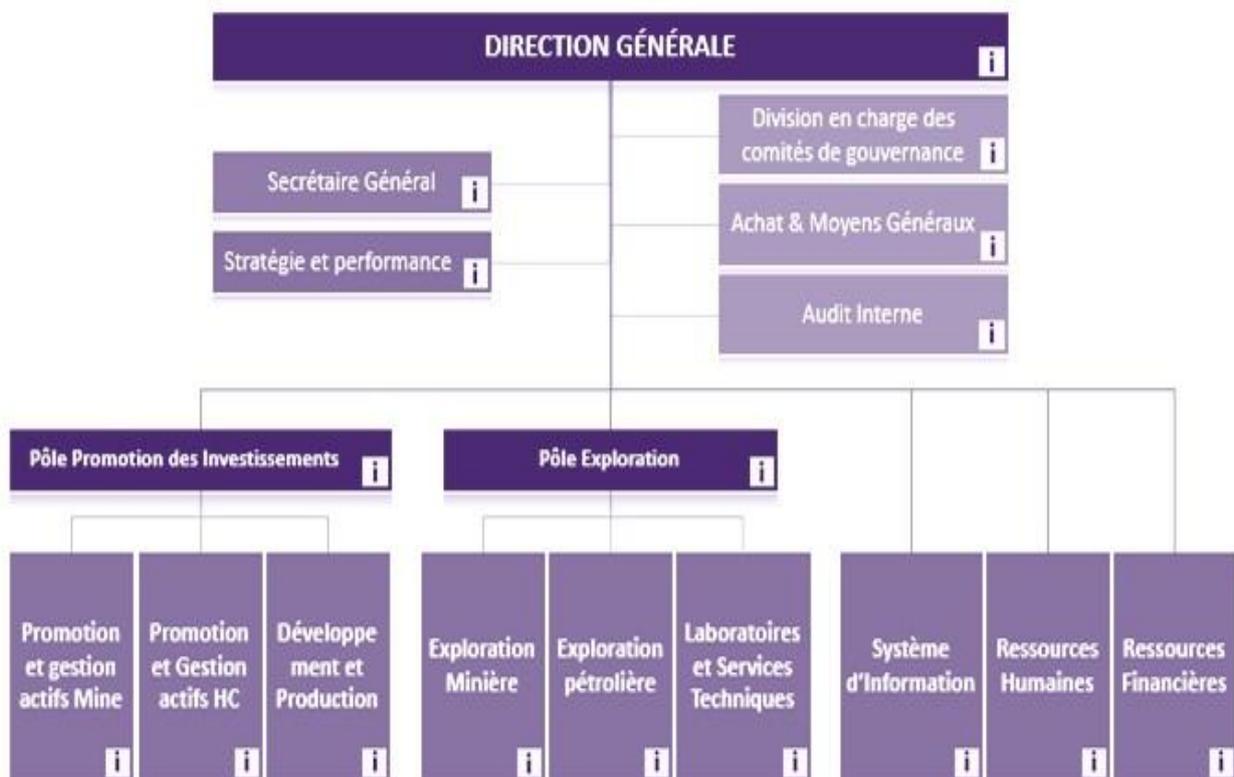


Figure 1: Organigramme de l'ONHYM

Sur le plan technique, l'ONHYM est constitué de deux pôles, le pôle promotion des investissements et le pôle exploration dont fait partie la Direction des Laboratoires et Service Techniques, comme l'illustre l'organigramme ci-dessus.

##### 4.1 Division des Laboratoires Mines :

Les Laboratoires Mines, certifiés ISO 9001 depuis 2007, ont pour mission la réalisation des prestations de services en matière d'analyses chimiques minérales, d'études minéralogiques et d'études minéralurgiques au profit des géologues de l'ONHYM et des clients externes, dans les meilleures conditions de délais, qualité, coût et sécurité.

Ces prestations sont réalisées selon des procédures qui répondent à des critères reconnus au niveau international, avec un équipement adéquat, une traçabilité pour chaque opération et un contrôle qualité systématique. Les prestations assurées au sein des Laboratoires Mines se

répartissent en trois catégories et sont organisées en départements, en plus d'une cellule de réception. (Voir diagramme ci-dessous)

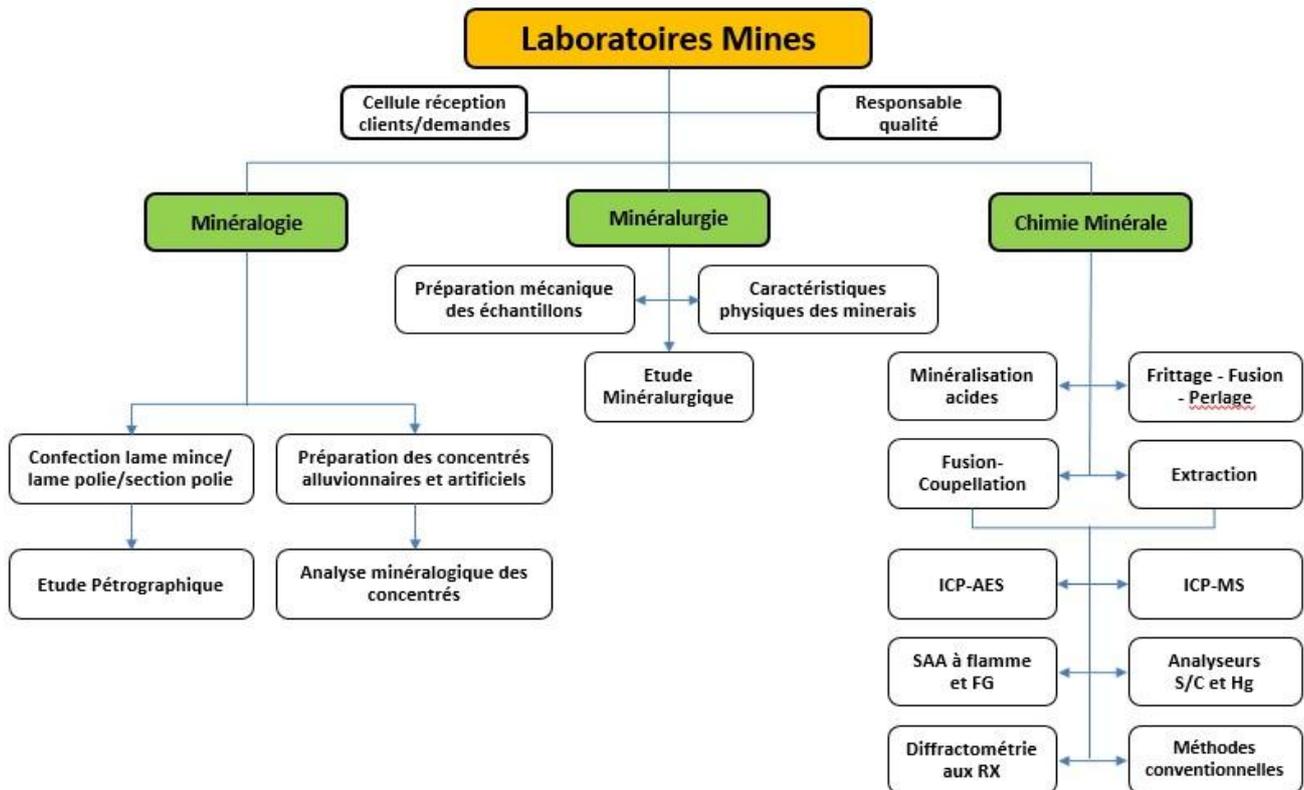


Figure 2: Organigramme des prestations *DLM*

Conformément aux exigences de la norme ISO 9001, les activités de la DLM se déroulent selon un système de management SMQ comprend trois catégories de processus, des processus management PsM, des processus réalisation PsR et des processus supports PsS [d]

#### 4.1.1 Processus Réception PsR/01 :

La cellule réception s'occupe de la réception des demandes des prestations et des échantillons, le contrôle de la conformité des demandes par rapport aux échantillons reçus selon les exigences internes de la division, les relations avec les clients et la saisie des demandes dans le système informatique (LIMS).

#### 4.1.2 Processus Préparation des échantillons PsR/02 :

Le processus préparation des échantillons fait partie du Laboratoire de Minéralurgie ou Département Minéralurgie, ce processus est chargé de la préparation mécanique des échantillons par le concassage et le broyage en vue d'obtenir un échantillon secondaire représentatif et acceptable pour l'analyse chimique, les études de valorisation des minerais, et des essais de caractérisations des roches et minéraux industriels. [1]



Figure 3: Préparation mécanique des échantillons

#### 4.1.3 Processus de prestations Minéralurgiques PsR/03:

En plus de la préparation mécanique des échantillons, le laboratoire de Minéralurgie ou Département Minéralurgie est chargé aussi d'étude et essais de valorisation sur divers types de minerai comme la concentration gravimétrique, séparation magnétique, séparation électrostatique, flottation en batch et sur unité pilote, lixiviation et récupération des éléments dissous. [1].



Figure 4: Etudes et essais de valorisation

#### 4.1.4 Processus de prestations Minéralogiques PsR/05 :

Le processus prestations minéralogiques dépendant du département minéralogie, concerne les études pétrographiques et minéralogiques conformément aux demandes des clients ONHYM et tiers.

Les différentes prestations assurées par le département sont très diversifiés : la confection des lames minces, la confection de sections et lames polies, la préparation minéralogique des concentrés alluvionnaires et artificiels...etc [2].



Figure 5: Etudes pétrographiques et Minéralogique

#### 4.1.5 Processus de prestations chimiques PsR/04 :

Le processus de réalisation des prestations chimiques est assuré par le département de chimie minérale au profit des différents clients de l'ONHYM et tiers, Il est composé de succession d'étapes régies par des procédures standards.

Le processus des prestations chimiques est déclenché dès réception de la demande d'analyse chimique et les échantillons préparés. La réalisation des prestations demandées se fait souvent en différentes étapes sur la base de modes opératoires et de méthodes internes préétablies, moyennant des ressources humaines qualifiés, matériel moderne et instruments de mesure très performants. La fin du processus en question s'achève par l'établissement et la transmission des bulletins d'analyses chimiques aux clients

- Les indicateurs fixés pour mesurer l'efficacité du processus PsR/4 sont :
  - I1** : Traiter 80% des demandes d'analyses dans un délai inférieur à 30 jours.
  - I2** : Assurer une production moyenne de 52 échantillons par jour.
  - I3** : Redresser les réclamations des clients.
- Les différentes prestations assurées par le département de chimie minérale sont :
  - ✓ Analyse des éléments traces
  - ✓ Analyse des éléments majeurs
  - ✓ Analyse des terres rares
  - ✓ Analyse des métaux précieux
  - ✓ Analyse du mercure, du soufre et du carbone
  - ✓ Analyse minéralogique par diffractométrie des rayons X
  - ✓ Analyse par les méthodes conventionnelles des fortes teneurs
  - ✓ Analyse des eaux.

❖ Méthodes de réalisation des prestations chimiques :

L'ensemble des prestations chimiques sont réalisées selon des méthodes standards, validées en interne. Ces méthodes de travail de préparation ou d'analyse chimique, sont rédigées et diffusées sous forme de modes opératoires et d'instructions d'utilisation, conformément aux exigences documentaires de la norme management de la qualité ISO 9001.

Ces documents de travail sont répertoriés comme suit :

- ✓ 77 modes opératoires ;
- ✓ 30 instructions de préparation des solutions chimiques ;
- ✓ 31 instructions d'utilisation et de maintenance.

Tableau 1:Exemples des Modes opératoires et des instructions d'analyses

<b>Modes opératoires</b>	<b>Référence</b>
Mise en solution par (HCl + HF) et (HNO <sub>3</sub> + HCl) sur plaque chauffante	MO/DC/PC02/C
Analyse multi élémentaire par ICP	MO/DC/ICP01/C
Analyse de l'or par SAA à Four Graphite	MO/DC/SAAG1/C
<b>Instruction de préparation des gammes de calibrage</b>	<b>Référence</b>
Instruction de préparation des solutions de calibrage pour MO/DC/ICP01	I/DC/PS01/C
Instruction de préparation des solutions de calibrage pour MO/DC/SAAG1	I/DC/PS15/B
<b>Instructions d'utilisation et de maintenance</b>	<b>Référence</b>
Utilisation et maintenance du spectromètre ICP JY ACTIVA M	I/DC/UM40/B
Utilisation et maintenance du spectromètre d'absorption atomique PINAACLE 900 H	I/DC/UM42/B

❖ Matériels et équipements de l'entité Chimie Minérale :

L'entité chimie minérale dispose de plusieurs équipements de pointe, lui permettant d'avoir des résultats précis et fiables répondant aux besoins des clients.

L'ensemble des équipements utilisés, sont maîtrisés sur la base de modes opératoires d'utilisation définis au niveau du processus support Moyens Généraux « PsS/1 » de notre

système de management qualité. Ce processus permet de suivre l'état du matériel depuis l'acquisition jusqu'à la réforme, suivant des instructions spécifiées dans la procédure.

Selon la procédure de Gestion Matériel, les équipements sont classés en cinq catégories :

- matériel de préparation des échantillons - matériel de Métrologie -matériel de mesure,
- matériel d'analyse et matériel intermédiaire d'analyse [3].

Tableau 2:Liste des équipements existants

Type de Matériel	Désignation	Domaine d'utilisation
Matériel d'Analyse	Deux spectromètres d'absorption atomique à flamme et à four Graphite.	Analyse des métaux de base et des métaux précieux.
	Trois spectromètres d'émission atomique à plasma à couplage inductif	Analyse des éléments traces, terres rares et métaux précieux.
	Un spectromètre de masse à plasma à couplage inductif	Analyse des éléments traces, terres rares et métaux précieux.
	Deux spectromètres de fluorescence aux rayons X	Analyse des éléments majeurs
	Un diffractomètre des rayons X	Analyse minéralogique
	Un analyseur de soufre et de carbone	Analyse du soufre et du carbone
	Un analyseur de mercure	Analyse du mercure
Matériel Intermédiaire	Des fours à moufles ; étuves ; minéralisateurs ; agitateurs ; plaques chauffantes ....	Préparations chimiques et mise en solution d'échantillons géologiques.
Matériel de Mesure	Des balances, thermomètres, conductimètre, pH-mètres, potentiomètres ...	Pesage et mesure des paramètres physico-chimiques.
Matériel de métrologie et étalons de référence	(Masses étalons, thermomètres de référence, tamis étalons, matériaux de référence certifiés, solutions standard...	Contrôle et calibration des équipements.

### ❖ Prestations chimiques

Les prestations chimiques réalisées au profit des différents clients ONHYM et tiers, concernent les diverses analyses chimiques regroupées dans le tableau suivants :

Tableau 3:Les prestations chimiques réalisées aux Laboratoires Mines

Multiéléments : Ag, As, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Ce, Co, Cr, Cu, Fe, K, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Nb, Ni, Pb, Sb, Sr, V, Y, Zn
Éléments majeurs + Perte au feu : SiO <sub>2</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , CaO, MgO, Na <sub>2</sub> O, K <sub>2</sub> O, Fetotal, MnO, TiO <sub>2</sub> , P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
Terres rares : La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Yb, Lu, Tm, Sc, Te, Ga, Ge, Th, Ta, P, Se, Hf, Nb
Or et Platinoïdes : Au, Pt, Pd, Rh, Ir, Ru, Re
Identification des phases minérale par DX
Ti, Zr, W, Sn et B
Mn, fluorine et le Fer en forte teneur
Ba, Sr en sulfate
Carbone, Soufre et Mercure
Carbonate, Sulfate et Chlorures des eaux
Densité, Résidu à sec, Matières en suspension et les insolubles des eaux
Dureté, Conductivité – résistivité, Titre alcalimétrique (TA - TAC), pH des eaux

### ❖ Contrôle qualité

Le contrôle des résultats des prestations chimiques se fait systématiquement par l'analyse des échantillons en double (4% des échantillons de la demande subissent une double préparation mécanique). Cette façon de faire permet à la fois le contrôle de la préparation mécanique et la préparation chimique des échantillons traités. Parallèlement, des matériaux de références certifiés (MRC) ou matériaux de références internes (MRI) sont également analysés. Les résultats des analyses ne sont, que lorsque les valeurs des MRC/ MRI et des doubles sont valides. [4].

---

*Chapitre II: Généralités sur les métaux de base, spectrométrie  
d'émission atomique à ICP, la MSP*

---

## 1. Généralités sur la famille des métaux de base :

Les métaux de base sont des métaux non transformés et obtenus par extraction minière. Ils sont utilisés dans l'industrie et dans la fabrication d'alliages plus complexes. Le cuivre, le zinc, l'étain, l'aluminium, le nickel et le plomb sont considérés comme les métaux de base. Ces derniers sont disponibles en plus grandes quantités que les métaux précieux ou les métaux rares, ce qui explique leur prix faible en comparaison.

Les métaux de base sont utilisés dans la quasi-totalité des industries (télécommunication, infrastructures, immobilier, transport...) et sont donc la base du développement économique d'un pays. Les prix des métaux de base influencent les pays producteurs de façon positive lorsque les prix augmentent mais pénalisent les pays consommateurs. [e].

### 1.1 Généralités sur le cuivre :

#### 1.1.1 Propriétés physico-chimiques du cuivre

Son symbole chimique est Cu. Le mot cuivre vient du mot latin *cuprum*, lui-même dérivé de Cyprus (Chypre). La couleur du cuivre pur est rougeâtre, c'est un métal ductile possédant une conductivité électrique et thermique particulièrement élevées qui lui confèrent des usages variés. Sa malléabilité permet de le déformer facilement pour en faire des tuyaux. Le cuivre sert à fabriquer des pièces de monnaie et aussi des armes, des tuyaux, mais aussi des fils électriques.

- ✓ Symbole : Cu
- ✓ Numéro atomique : 29
- ✓ Masse atomique : 63,546 u
- ✓ Isotopes les plus stables :  $^{63}\text{Cu}$  stable avec 34 neutrons (69,17 %),  $^{65}\text{Cu}$  stable avec 36 neutrons (30,83 %)
- ✓ Série : métaux de transition
- ✓ Groupe, période, bloc : 11, 4, d
- ✓ Densité : 8,96
- ✓ Point de fusion : 1.084,62 °C
- ✓ Point d'ébullition : 2.562 °C

#### 1.1.2 Principaux minéraux du cuivre

On trouve rarement le cuivre à l'état natif dans la nature. Il se présente dans des minerais sous forme de sels contenant 30 à 90% de cuivre. Les minerais se présentent sous deux formes chimiques principales :

- **Sulfurée** : représentent 80 % de la production mondiale sous forme de chalcopirite ( $\text{CuFeS}_2$ ), bornite ( $\text{Cu}_5\text{FeS}_4$ ), chalcosine ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ), Covellite ( $\text{CuS}$ )



Figure 6: Schéma représentatif de la chalcopirite  $\text{CuFeS}$



Figure 7: Schéma représentatif de la covellite  $\text{CuS}$

- **Oxydée** : (principalement sous forme de carbonates) : avec la malachite ( $\text{CuCO}_3\text{Cu(OH)}_2$ ), l'azurite ( $2\text{CuCO}_3, \text{Cu(OH)}_2$ ), la cuprite ( $\text{Cu}_2\text{O}$ )...



Figure 8: Schéma représentatif de la Malachite  $\text{CuCO}_3\text{Cu(OH)}_2$



Figure 9: Schéma représentatif de la cuprite  $\text{Cu}_2\text{O}$

## 1.2 Généralités sur le plomb :

### 1.2.1 Propriétés physico-chimiques du plomb :

Son symbole est Pb, qui vient du latin *plumbum*. Le plomb est très malléable, ductile et conduit moins bien l'électricité que d'autres métaux. Il possède une bonne résistance à la corrosion et réagit facilement avec des composés organiques. On peut facilement le déformer et il fond à basse température, 327°C.

- ✓ Symbole : **Pb**
- ✓ Numéro atomique : 82
- ✓ Masse atomique : 207,2 u
- ✓ Isotopes les plus stables :  $^{208}\text{Pb}$  avec une demi-vie supérieure à  $2 \times 10^{19}$  années (52,4%),  $^{206}\text{Pb}$  stable avec 124 neutrons (24,1 %),  $^{207}\text{Pb}$  stable avec 125 neutrons (22,1 %)
- ✓ Série : métaux pauvres
- ✓ Groupe, période, bloc : 14, 6, p
- ✓ Densité : 11,35
- ✓ Point de fusion : 327,46 °C
- ✓ Point d'ébullition : 1.749 °C

### 1.2.2 Principaux minéraux du plomb :

Le plomb est un élément qui se trouve généralement dans la nature associée avec d'autre élément, et très rarement à l'état natifs. Le minerai de plomb est la galène (PbS). L'extraction se fait par grillage, puis par électrolyse. Le minerai contient environ 86 % de plomb et provient de Silésie, d'Espagne, d'Australie et des états Unies.



Figure 10: Schéma représentatif de la galène PbS

### 1.3 Généralités sur le zinc :

#### 1.3.1 Propriétés physico-chimiques du zinc :

Le zinc pur se présente sous la forme d'un métal bleu-gris. Il est capable de se combiner avec l'oxygène et autres non-métaux. L'action des acides dilués sur le zinc dégage du dihydrogène. Son état d'oxydation est +2. Aujourd'hui, une grande partie de la production de zinc sert à la galvanisation (dépôt d'une mince couche de zinc sur le fer ou l'acier pour les protéger de la corrosion).

- ✓ Symbole : **Zn**
- ✓ Numéro atomique : 30
- ✓ Masse atomique : 65,409 u
- ✓ Isotopes les plus stables :  $^{64}\text{Zn}$ , avec une demi-vie supérieure à 4,3 milliards de milliards d'années (48,2 %),  $^{66}\text{Zn}$  stable avec 36 neutrons (28 %),  $^{68}\text{Zn}$  stable avec 38 neutrons (19 %),  $^{67}\text{Zn}$  stable avec 37 neutrons (4,1 %),  $^{70}\text{Zn}$  avec une demi-vie supérieure à 13 millions de milliards d'années (0,6 %)
- ✓ Série : non-métaux
- ✓ Groupe, période, bloc : 12, 4, d
- ✓ Densité : 7,13
- ✓ Point de fusion : 419,527 °C
- ✓ Point d'ébullition : 907 °C

#### 1.3.2 Principaux minéraux du zinc :

Le zinc se trouve à l'état naturel le plus souvent sous forme de sulfure ou bien sous forme de composés oxydés, carbonates ou silicates, qui résultent de l'altération des sulfures.

Les principaux minéraux concernés sont les suivants :

- **blende  $\text{ZnS}$**  : qui représente 95 % de la production minière
- **smithsonite  $\text{ZnCO}_3$**
- **willémitte  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$**
- **hémimorphite  $\text{Zn}_4\text{Si}_2\text{O}_7(\text{OH})_2, \text{H}_2\text{O}$** .



Figure 11: Schéma représentatif de la blende ZnS

## 2. Méthodes de préparation des échantillons géologiques :

### 2.1 Préparation mécanique :

La préparation mécanique des minerais comprend l'ensemble des manipulations et des procédés qui ont pour but la transformation du tout-venant, sortant de la mine, en produits métallurgiques ou marchands, sans modifier la nature chimique de la substance minérale extraite du gisement minier.

L'objectif de la préparation mécanique est de produire un sous échantillon pulvérulent, homogène et représentatif de l'échantillon initial provenant des différents chantiers.

Après la réception de l'échantillon en provenance de chantier, celui-ci est soumis à une série d'opérations mécaniques, à savoir le concassage, le broyage et la pulvérisation. Ensuite l'échantillon est envoyé à l'analyse minéralogique (dont le poids est compris entre 100 et 150 g).

L'équipement utilisé au sein des laboratoires Mines-ONHYM comprend divers concasseurs, broyeurs, échantillonneurs, tamis... [5].

#### 2.1.1 Concassage :

Différents concasseurs sont disponibles, selon la granulométrie recherchée :

- ❖ **concasseur à mâchoires** capable de réduire les dimensions des grains des échantillons à <12 mm
- ❖ **concasseur à cylindres** pour réduire la granulométrie à <3mm

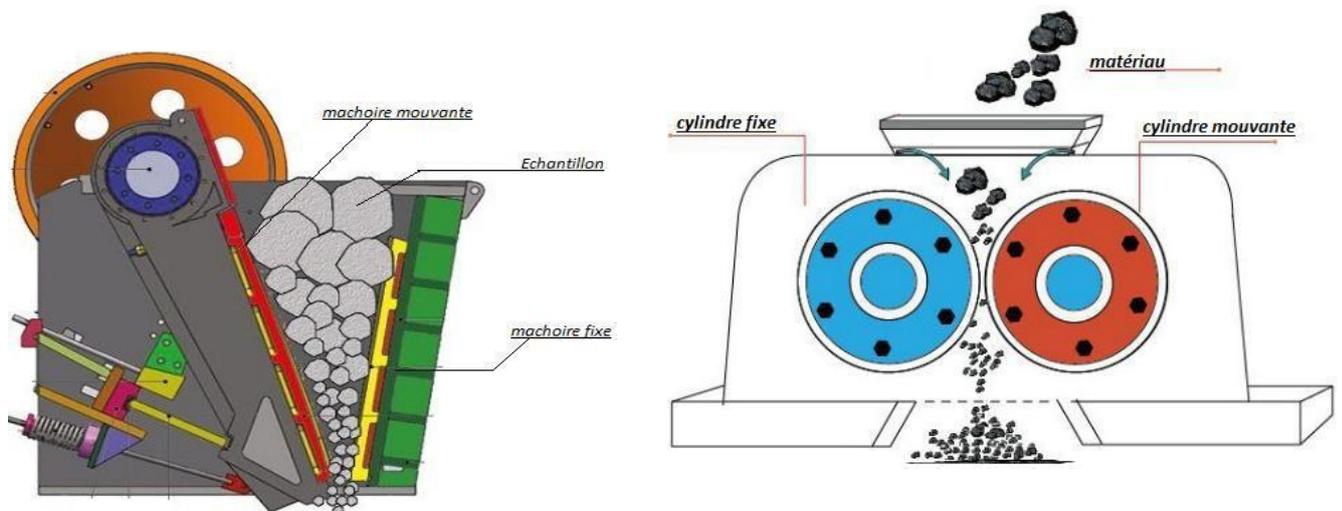


Figure 12: Concasseur à mâchoires et à cylindres

### 2.1.2 Echantillonnage :

L'échantillon concassé, réduit par un diviseur à rifles ou par quartage simple, sous forme d'un échantillon représentative avec une masse à l'échelle du laboratoire.

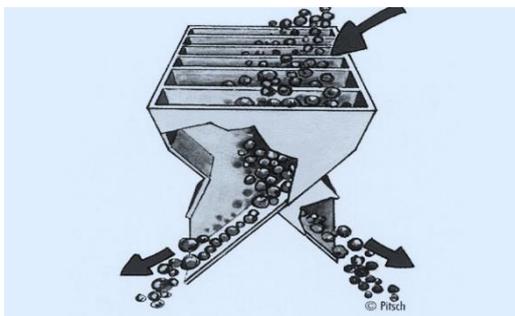


Figure 13: Diviseur à rifles pour l'échantillonnage

### 2.1.3 Pulvérisation :

Après le concassage, l'échantillon subit un broyage fin dont la plupart de temps par des pulvérisateurs à disque ou un broyeur à disques de manière à avoir une granulométrie  $<75 \mu\text{m}$



Figure 14: Pulvérisateur et Broyeur à disque

## 2.2 Préparation chimique :

La préparation chimique des échantillons est une étape primordiale, cette étape consiste à mettre en solution l'échantillon analysée, cette méthode de mettre en solution varié selon la matrice de l'échantillon et selon l'élément à doser. Elle est généralement réalisée par des acides minéraux, on chauffe par une flamme ou une plaque chauffante l'échantillon dans l'acide jusqu'à ce qu'on estime qu'il est passé totalement en solution.

Une minéralisation plus rapide peut parfois être obtenue en utilisant des mélanges d'acides ou en ajoutant des réactifs oxydants à un acide minéral. On connaît ainsi l'eau régale, un mélange qui contient deux volumes d'acide chlorhydrique concentré pour un volume d'acide nitrique concentré. [5].

➡ Trois types d'attaques sont utilisés pour l'analyse en spectrométrie d'émission atomique :

- ✓ Minéralisation triacides par (HF, HNO<sub>3</sub> et HCl)
- ✓ Minéralisation diacides par (HF et HClO<sub>4</sub>)
- ✓ Minéralisation par fusion alcaline

**Acide Chlorhydrique (HCl) :** Acide complexant Concentré (>30%), il est très efficace en solution diluée à l'ébullition pour la mise en solution des carbonates lors de la distinction des carbonés libres ou organiques des carbonés minéraux.

**Acide Nitrique (HNO<sub>3</sub>)** : Acide Concentré (60%), la plupart des nitrates sont solubles. L'acide nitrique est d'abord un oxydant. Il est très utilisé pour la mise en solution des sulfures et arséniures y compris la pyrite, pour la mise en solution de la plupart des minéraux, des métaux et des métalloïdes et pour l'oxydation des matières organiques.

**Acide Fluorhydrique (HF)** : L'acide fluorhydrique HF présente deux avantages intéressants ; il a la propriété de dissoudre facilement la silice SiO<sub>2</sub> pour donner l'acide hexafluorosilicique H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> soluble en solution acide et il permet d'enlever la silice des solutions par volatilisation sous forme de SiF<sub>4</sub>. C'est le seul acide qui permet de dissoudre facilement la plupart des matériaux silicatés. HF pourrait être utilisé seul mais deux raisons principales limitent cette utilisation, d'abord certains de ses sels comme ceux de Mg et de Ca sont peu solubles en milieu HF et ensuite c'est l'acide le plus dangereux de ceux déjà cités non seulement pour la verrerie, mais surtout pour les analystes. C'est pourquoi HF est habituellement mélangé avec d'autres acides

### **3. Spectrométrie d'émission atomique au plasma à couplage inductif (ICP-AES)**

La spectroscopie atomique constitue une méthode générale de dosage des éléments, qui repose sur l'étude optique de spectres électromagnétiques. Elle comprend plusieurs techniques analytiques utilisées pour déterminer la composition chimique d'un échantillon : la spectrométrie d'absorption atomique, la spectrométrie d'émission atomique et la spectrométrie de masse à plasma à couplage inductif

#### **3.1 Principe de la spectrométrie d'émission atomique :**

La spectrométrie d'émission atomique utilise une mesure quantitative de l'émission optique pour déterminer la concentration de la substance à analyser, les atomes de la substance dans la région de stimulation où ils vont subir une dissolution vaporisation et atomisation par la flamme (plasma), Les sources d'atomisation excitent les atomes et les amènent à de hauts niveaux d'énergie puis les atomes se désintègrent et se retournent à des plus basses énergies tout en émettant de la lumière

Le spectromètre mesure l'énergie perdue par un atome qui passe d'un état excité à un état d'énergie moindre. L'énergie est libérée sous forme de rayonnement lumineux de longueur d'onde  $\lambda$ , de fréquence  $\nu$  et transportant une énergie  $E$

### 3.2 Principe de la spectrométrie d'émission atomique avec plasma couplé par induction (ICP-AES) :

La spectroscopie d'émission atomique avec plasma couplé par induction (ICP-AES) est une technique d'analyse multi-élémentaire à fort potentiel. Elle offre des possibilités très intéressantes, avec peu d'interférences, la détermination simultanée de nombreux éléments sur les appareillages multicanaux, une grande stabilité, une bonne reproductibilité, et un très faible bruit de fond.

Cette technologie a démontré son excellence pour l'analyse des métaux dans des échantillons aussi divers que l'eau, le sang, les végétaux, les métaux, les roches, les céramiques. Les matériaux solides sont préalablement soumis à une dissolution. Son champ d'applications couvre plusieurs secteurs : agronomie, minéralogie, géochimie, sciences environnementales, industries.

L'analyse par ICP-AES mesure les radiations émises par les atomes excités ou ionisés.

Le rayonnement émis est spécifique d'un élément donné et son intensité est proportionnelle à sa concentration. Pour être excité, l'échantillon est nébulisé sous argon puis injecté dans une torche plasma où l'application d'un champ issu d'un générateur radio fréquence permet la création un plasma.

Les températures atteintes par le plasma sont de l'ordre de 5000 à 10000 °K.

Le principal avantage de l'ICP-AES est d'être pratiquement insensible aux effets de matrice. Cette technique multi-élémentaire se caractérise aussi par une très grande sensibilité jusqu'au  $\mu\text{g/L}$ . [5].

### 3.3 Appareillage :

Les principales composantes d'un ICP-AES sont:

#### ↳ Un système informatique pour pilotage du spectromètre :

- Programmation et choix des paramètres expérimentaux ;
- Saisie des données analytiques : Eléments à analyser, longueurs d'ondes à utiliser, étalonnage, facteur de dilution...etc. ;
- Acquisition des données analytiques, récupération et traitement des résultats.

- ↪ Un système pour l'introduction de l'échantillon
- ↪ Une torche à plasma, dispositif permettant la dissociation de l'échantillon à l'état d'atomes ou d'ions
- ↪ Un système optique pour séparer les différentes émissions optiques
- ↪ Un système de détection et d'analyse du rayonnement émis

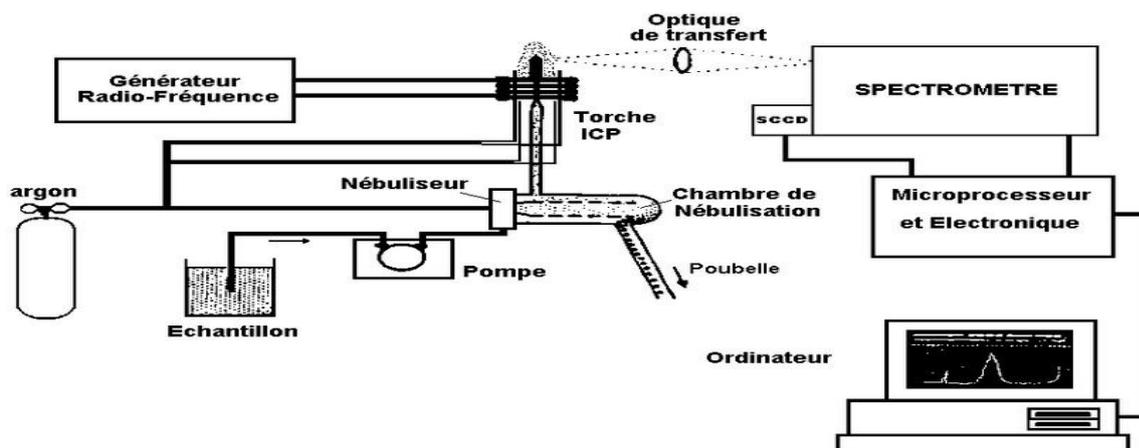


Figure 15: Schéma de l'appareillage d'un spectromètre ICP-AES

### 3.3.1 Système d'introduction de l'échantillon :

Le système d'introduction de l'échantillon est constitué d'une pompe péristaltique, d'un nébuliseur et d'une chambre de nébulisation



**A** : Pompe péristaltique      **B** : Nébuliseur      **C** : Chambre de nébulisation

Figure 16: Photographie représentant le système d'introduction de l'échantillon

#### ❖ Pompe péristaltique :

Permet l'entraînement de l'échantillon dans le système d'introduction à un débit constant. La caractéristique principale des pompes de ce type est l'affranchissement de la viscosité des solutions. Cette pompe peut utiliser deux ou trois voies. La première voie permet le transfert de l'échantillon. La deuxième voie sert à retirer l'excès de liquide dans la chambre de nébulisation. La troisième voie peut servir à insérer un étalon interne. [6].

#### ❖ Nébuliseur :

Le nébuliseur analytique concentrique en verre (utilisé en ONHYM) est un élément essentiel de l'introduction d'échantillon pour la spectrométrie SEA-ICP et autres, il permet de transformer les liquides en des gouttelettes fines par l'intermédiaire de flux de gaz argon. [6]



Figure 17: Nébuliseurs concentriques

#### ❖ Chambre de nébulisation :

L'aérosol traverse la chambre de nébulisation où les grosses gouttes sont éliminées, alors que les liquides non utilisés sont évacués à travers un drain.

Il s'agit d'une chambre cyclonique en verre, dans laquelle l'aérosol arrive par effet de cyclone. Seules les gouttes fines arrivent au plasma à travers le graineur et l'injecteur en alumine. Les gouttes les plus grosses tombent au fond de la chambre car leur vitesse est insuffisante pour sortir de la chambre [6].

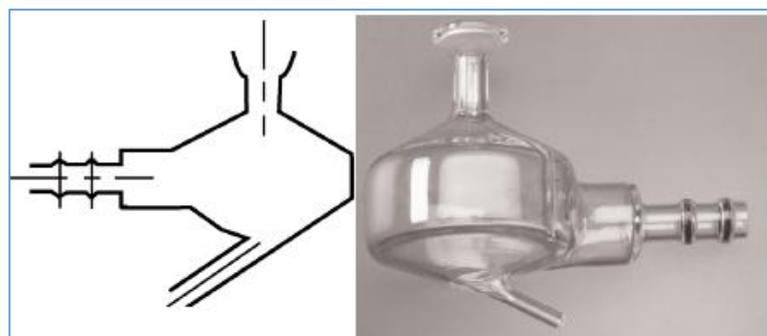


Figure 18: Chambre de nébulisation

### 3.3.2 Le système d'atomisation et d'excitation :

Le système d'excitation représente tous les phénomènes se produisant dans le plasma. Pour générer les phénomènes d'émission atomiques, l'échantillon doit être transformé en état d'atomes puis en état d'ions excités, pour cette raison on fait appel à des procédés basés sur les plasmas de gaz.

Il s'agit de plasmas à couplage inductif obtenus à l'aide d'une tension haute fréquence.

Un plasma est un gaz ionisé macroscopiquement, c'est un 4<sup>ème</sup> état de la matière après le solide, liquide et gaz. Cette matière produite à partir d'une énergie externe sous la forme d'un champ électrique qui ionise le gaz, cette dernière transmettra une partie de l'énergie à l'échantillon afin de provoquer l'excitation.

Le gaz utilisé c'est de l'argon, qui est caractérisé par une bonne conductivité électrique et qui présente un potentiel d'atomisation et d'ionisation important permettant l'ionisation totale de 75% des éléments avec un coût raisonnable.

Pour amorcer le plasma, on amène un courant d'argon dans un tube de quartz situé dans l'axe d'un enroulement de quelques spires d'un tuyau de cuivre refroidi par une circulation d'eau.

Ces spires sont raccordées à un générateur de radiofréquences (40 MHz) d'une puissance de 1 à 2 kilowatts. On crée une décharge électrique qui amorce le plasma en ionisant partiellement le gaz parcourant la torche.

Les électrons produits sont soumis au champ magnétique induit, circulent suivant l'axe du tube de quartz en décrivant des circuits annulaires et le milieu devient de plus en plus conducteur. Le trajet des électrons est freiné par collision, ce qui permet un échauffement par effet Joule ainsi qu'une ionisation d'autres atomes de gaz.

Le plasma est maintenu isolé des parois en faisant arriver par un tube extérieur et concentrique un second flux d'argon, cette fois non ionisé, afin de refroidir le tube central de la torche.

La température du plasma varie entre 2 000 K et 9 000 K.

Le gaz utilisé pour créer le plasma est l'argon, parce qu'il s'agit d'un gaz chimiquement inerte et possède une énergie d'ionisation élevée (15,6 eV). [6]

Après introduction de l'échantillon au niveau du plasma, au moyen d'un nébuliseur, les ions d'argon transfèrent leur l'énergie thermique aux atomes de l'élément à analyser.

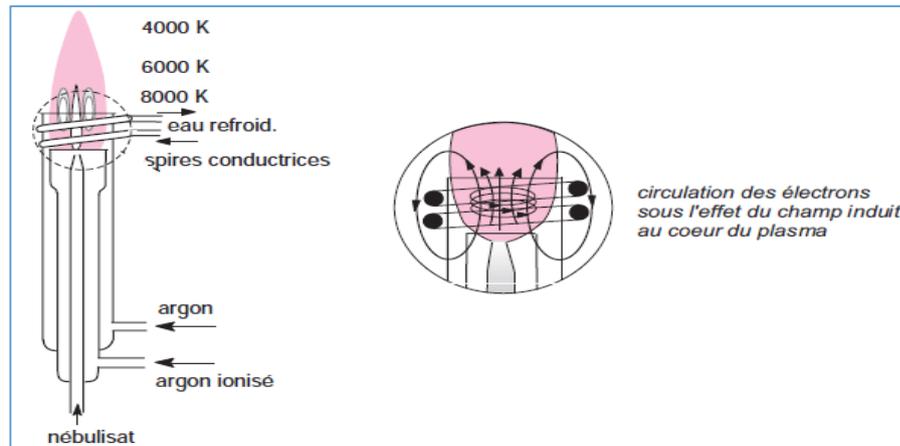


Figure 19: Plasma obtenu par couplage inductif

### 3.3.3 Le système optique :

Le rôle du système optique est de séparer les photons en fonction de leur longueur d'onde. Ceci est réalisé à partir d'un système dispersif. On dénombre actuellement deux types de systèmes dispersifs : le prisme et le réseau de diffraction. Le réseau de diffraction est une surface optique permettant la dispersion de la lumière via une série de traits gravés. Le système optique le plus utilisé en ICP-AES est la dispersion croisée qui appartient à la catégorie des réseaux de diffraction.

Le système de dispersion croisée est composé d'un réseau, d'un prisme en fluorure de calcium (CaF<sub>2</sub>) et d'un miroir

La combinaison du réseau et du prisme permet l'étalement du spectre en deux dimensions. L'image est par la suite focalisée par le miroir et renvoyée sur le détecteur. [7].

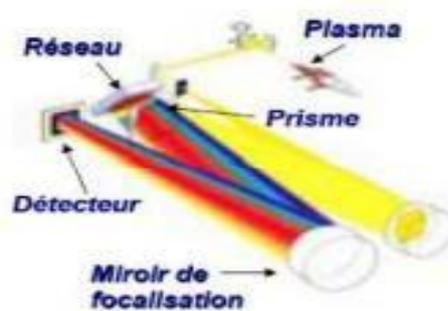


Figure 20: schéma de principe du système optique

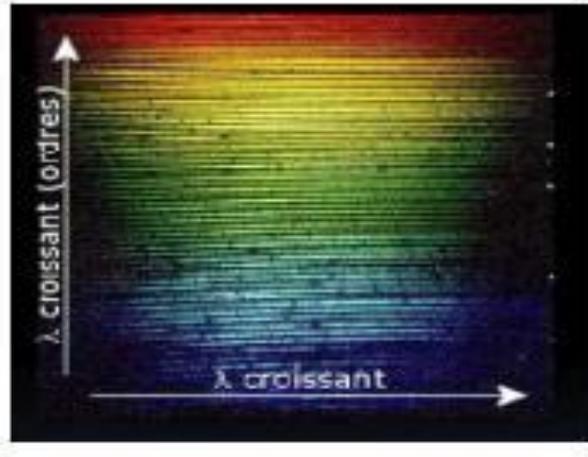


Figure 21: schéma d'un réseau en 2 dimensions

### 3.3.4 Le système de détection et traitement du signal :

La lumière diffractée est captée par le détecteur (appelé aussi caméra). Il s'agit d'un ensemble de photomultiplicateurs.

Un photomultiplicateur est un tube à vide qui contient un matériau photosensible appelé photocathode.

Ces électrons sont accélérés vers une dynode qui éjecte plusieurs électrons (sous l'effet des électrons incidents). Ces électrons sont à leur tour accélérés et multipliés, puis récupérés par l'anode, qui mesure le courant électrique généré.

Le courant obtenu est ensuite transformé en tension, puis en fréquence par le moyen d'un ensemble de carte électronique. Cet ensemble de cartes constitue aussi l'interface entre le spectromètre et l'informatique. [7]

#### 4. Processus d'analyse des métaux de base par ICP-AES :

Le mode opératoire, décrit ci-dessous, présente les principaux axes de la méthode d'analyse des métaux de base par ICP-AES après mise en solution triacide. Cette méthode est applicable pour tous les échantillons géologiques. Il repose sur les grandes lignes suivantes

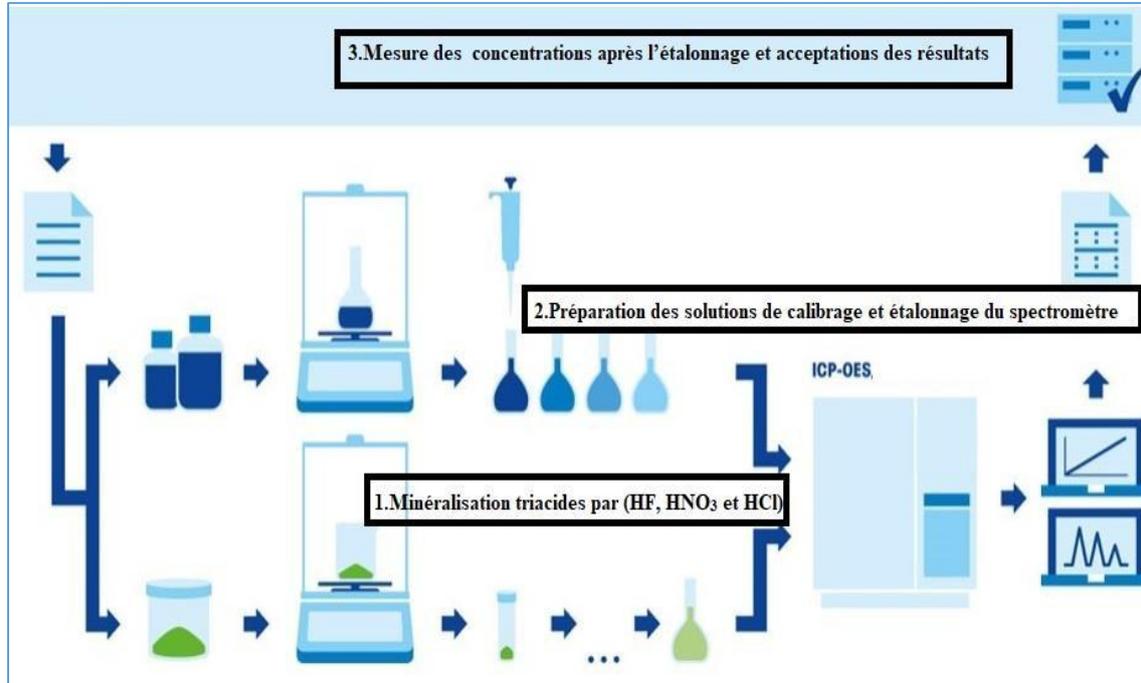


Figure 22: Processus d'analyse des métaux de base par ICP-AES

##### 4.1 Mise en solution des échantillons :

Le présent mode opératoire décrit la mise en solution des échantillons par (HCl+HF), (HCl+HNO<sub>3</sub>) et HCl sur plaque chauffante

Les principaux types de préparations chimiques utilisées pour la mise en solution des échantillons de métaux de base (éléments en trace) aux laboratoires de l'ONHYM sont :

L'échantillon minéralisé sera analysé soit par ICP, soit par SAA.

##### ➔ Préparation chimique PC02 :

- ✓ Numéroter les Bêchers conformément au n° des échantillons ou au n° simples utilisés.
- ✓ Numéroter les tubes de prélèvement des solutions d'attaque conformément au n° des échantillons ou au n° simples utilisées.
- ✓ Peser avec précision entre 250 et 260 mg d'échantillon, puis placer le dans le Bécher correspondant (commencer toujours par le témoin en votre possession).

- ✓ Verser dans chaque Bécher, à l'aide d'une éprouvette en plastique, 10 ml de HF concentré et par flacon doseur 10 ml de HCl concentré.

- **L'ajout d'HF détruit la matrice silicatée (élimination de SiO<sub>2</sub>) selon la réaction :**



- ✓ Placer les Béchers ouverts sur plaque chauffante et chauffer doucement à sec
- ✓ Laisser refroidir, puis verser dans chaque Bécher, par des flacons doseurs, 10 ml de HCl concentré et 10 ml de HNO<sub>3</sub> concentré. Remettre les Béchers sur plaque chauffante et aller doucement à sec.

- **L'ajout de HCl concentré et à chaud permet d'éliminer la matrice carbonatée.**
- **L'ajout de HNO<sub>3</sub> concentré et à chaud permet de détruire la matière organique à froid en formant des fumées NO<sub>2</sub>.**

- ✓ Ajouter dans chaque Bécher, à l'aide de flacon doseur, 25 ml de HCl à 50%, puis chauffer doucement jusqu'à dissolution "totale".
- ✓ Laisser refroidir, transvaser chaque solution d'attaque dans une fiole de 50 ml (ou 100 ml) puis jauger au trait par H<sub>2</sub>O distillée.
- ✓ Agiter vigoureusement les fioles.
- ✓ Prélever de chaque fiole environ 15 ml de solution, puis verser les dans le tube correspondant.
- ✓ Remettre les tubes, munis de la feuille de paille sous la hotte, à l'endroit réservé à la réception des échantillons préparés. [5].

## 4.2 Préparation des solutions de calibrage et étalonnage du spectromètre :

### 4.2.1 Préparation des solutions de calibrage :

Les solutions d'étalonnage du spectromètre ICP pour le dosage des métaux de base ont été préparées à partir des solutions mono-élément certifiées à 1000 mg/l et d'une solution fille Solution multiéléments contenant les trois métaux de base à 100 ppm. Les concentrations utilisées sont de 0, 2.5, 5, 10 et 20 mg/l.

Les concentrations des trois éléments sont identiques. Ces solutions d'étalonnage ont été préparées en milieu chlorhydrique avec une concentration en HCl de 25% (V/V) similaire à celles des échantillons préparés.

Le tableau ci-dessous indique les concentrations des gammes d'étalonnage utilisées pour chaque élément

Tableau 4:les concentrations des gammes d'étalonnage utilisé

Etalons	Éléments		
	Cu (mg/l)	Pb (mg/l)	Zn (mg/l)
Std 0	0	0	0
Std 2.5	2.5	2.5	2.5
Std 5	5	5	5
Std 10	10	10	10
Std 20	20	20	20

#### 4.2.2 Choix des raies d'analyses :

La recherche de longueur d'onde propre de l'élément à doser est un facteur déterminant pour la réussite du dosage, ceci est d'autant plus difficile à cerner lorsqu'il s'agit d'échantillons complexes et de composition chimique très variées, ce qui est le cas des échantillons géologiques.

Le choix des raies d'analyses se décompose en cinq étapes. La première phase consiste à faire aspirer au système le « blanc » et à éliminer les raies dont leur spectre présente un ou plusieurs pics. La seconde phase est de faire aspirer une solution d'étalon haut et d'éliminer les raies qui montrent une interférence, un manque de sensibilité ou si le pic n'est pas symétrique. La troisième phase consiste à faire aspirer une solution d'étalon bas et d'éliminer les raies qui ne présentent pas de pic ou un pic trop petit (la longueur d'onde est alors pas assez sensible). La quatrième phase repose sur l'optimisation des conditions du plasma dans laquelle les paramètres clés sont la puissance et le débit de gaz de nébulisation. En général, on optimise les conditions pour l'élément le moins sensible. La cinquième phase est le contrôle du bon choix des longueurs d'onde en repassant l'étalon bas.

Le tableau ci-dessous indique les raies d'analyses utilisées pour chaque élément :

Tableau 5: Programme d'analyse des éléments Cu, Pb et Zn

PARAMÈTRES	UNITÉS	Longueur d'onde (nm)	Concentration des gammes d'étalonnage (point Haut) en mg/ml ou ppm
Cuivre	mg/L	324,754	20
Plomb	mg/L	220,353	20
Zinc	mg/L	213,856	20

#### 4.2.3 Etalonnage d'ICP-AES :

L'étalonnage et l'analyse ont été réalisées aux longueurs d'ondes  $\lambda = 324,754$  nm pour le Cuivre,  $\lambda = 220,353$  nm pour le Plomb et  $\lambda = 213,856$  nm pour le Zinc. En ICP-AES, il y a une proportionnalité entre l'intensité du signal et la concentration de l'élément présent dans l'échantillon dans une certaine plage de concentrations qui dépendent des conditions d'analyses et pour une raie donnée :  $I = K.C$  (K étant une constante déterminée pour chaque raie à partir des courbes d'étalonnage). La linéarité doit être observée pour les solutions étalons. Une droite d'étalonnage est validée lorsque le facteur de corrélation est au moins égale à 0,99.

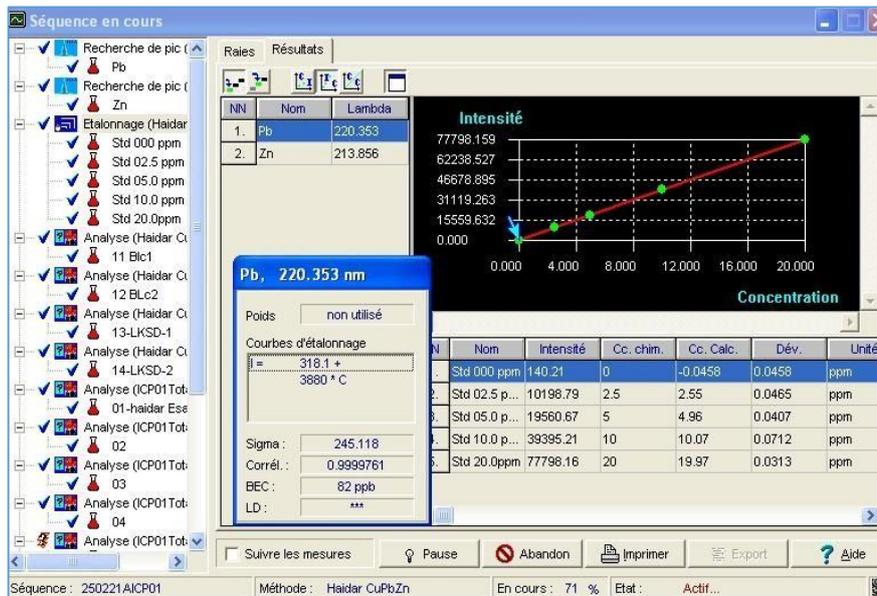


Figure 23: droite d'étalonnage de l'élément Pb- ICP-AES

## 5. Maîtrise statistique des procédés ou la MSP :

La maîtrise statistique des procédés ou la **MSP** consiste en un ensemble d'actions pour évaluer, régler et maintenir un processus de production en état de fabriquer tous ses produits ou services conformes aux spécifications retenues et surtout avec des caractéristiques stables dans le temps.

La MSP est une méthode préventive qui vise à amener le processus au niveau de qualité requis et à l'y maintenir grâce à un système de surveillance basé sur la statistique appelé « la carte de contrôle » [8].

### 5.1 Carte de contrôle du processus :

C'est un outil graphique de visualisation du processus de fabrication dans le temps, permettant de déterminer le moment où apparaît une cause assignable entraînant une dérive du processus de fabrication. Ainsi le processus sera arrêté au bon moment, c'est-à-dire avant qu'il ne produise des pièces ou service non conformes (hors de l'intervalle de tolérance).

Cet outil se présente comme un graphique dont les points représentent le suivi dans le temps d'une caractéristique du processus dont la valeur centrale (souvent la moyenne) est représentée par une ligne horizontale ainsi que la limite de contrôle inférieur (LCI), et la limite de contrôle supérieure (LCS).

Ces deux valeurs sont les limites à l'intérieur desquelles, le processus est sous contrôle. Les valeurs de la caractéristique contrôlée doivent se trouver à l'intérieur de ces limites, sinon ces valeurs sont 'hors contrôle' et doivent être examinées.

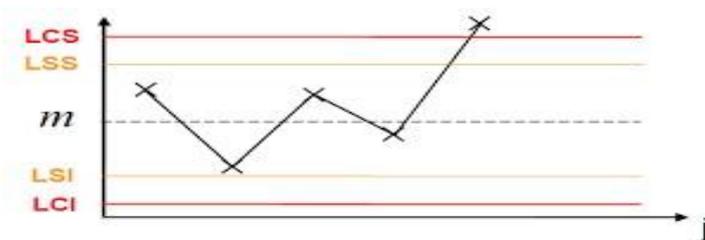


Figure 24: Exemple d'une carte de contrôle statistique d'un processus

### 5.2 Etapes de la mise en œuvre d'une carte de contrôle :

L'établissement d'une carte de contrôle d'un processus se fait en plusieurs étapes :

- Choix des paramètres à suivre
- Choix du type de contrôle (par mesures ou par attributs)
- Choix du type de carte (en fonction de la rapidité du dérèglement)
- Choix de l'échantillonnage (détermination de l'effectif et de la fréquence d'échantillonnage)

### 5.3 Cartes utilisées aux Laboratoires de l'ONHYM :

Les cartes de contrôle utilisées aux laboratoires sont des cartes de contrôle par mesures (cartes de Shewhart) d'une variable. Elles représentent la valeur de la caractéristique mesurée ou calculée en fonction du numéro d'ordre de l'échantillon ou en fonction du temps.

Ces cartes ont pour objectifs de maîtriser la méthode d'essai ou de mesure en contrôlant la stabilité dans le temps des caractéristiques suivies.

#### 5.3.1 Cartes aux valeurs uniques :

Une carte de contrôle par mesure d'une valeur unique d'un processus ne peut être exploitée sans vérifier la présence des valeurs aberrantes qui peuvent fausser la mise au point de la carte statistique et aussi la normalité des valeurs mesurées du témoin utilisé pour la construction de la carte.

La normalité de la distribution des valeurs obtenues est vérifiée soit par un test graphique (histogramme de distribution), soit par une méthode statistique (test de Shapiro – Wilk).

##### ❖ Tests des valeurs aberrantes (test de Dixon) :

On entend par valeur aberrante dans une distribution quantitative, une valeur qui s'écarte "notablement" du reste des autres observations.

Le test de Dixon s'applique pour les échantillons de taille  $n \leq 30$  et il ne nécessite pas le calcul de l'écart type de la série.

- ✓ La valeur aberrante est l'expression des causes aléatoires affectant la mesure, celle-ci ayant un niveau extrême. Dans un tel cas, il convient de conserver la mesure comme faisant partie intégrante de la distribution statistique.
- ✓ La valeur aberrante est le résultat d'un écart élevé par rapport au mode opératoire habituel, ou provient d'erreurs de calcul ou d'enregistrement. Dans ce cas il faut rejeter l'observation comme ne faisant pas partie de la population, ou la remplacer par la valeur corrigée.
- Il a pour principe de classer la distribution observée par valeurs croissantes
- En fonction du nombre d'observations, on calcule les ratios suivants :

Nb d'observations testées	Si on suspecte la valeur la plus élevée	Si on suspecte la valeur la plus faible
3 à 7	$\tau = \frac{X_n - X_{n-1}}{X_n - X_1}$	$\tau = \frac{X_2 - X_1}{X_n - X_1}$
8 à 10	$\tau = \frac{X_n - X_{n-1}}{X_n - X_2}$	$\tau = \frac{X_2 - X_1}{X_{n-1} - X_1}$
11 à 13	$\tau = \frac{X_n - X_{n-2}}{X_n - X_2}$	$\tau = \frac{X_3 - X_1}{X_{n-1} - X_1}$
14 à 25	$\tau = \frac{X_n - X_{n-2}}{X_n - X_3}$	$\tau = \frac{X_3 - X_1}{X_{n-2} - X_1}$

La table de Dixon (voir annexes) donne les valeurs critiques de ces ratios aux niveaux de risques de 10 %, 5 %, 1 %.

**Interprétation statistique :** la valeur est aberrante si la valeur trouvée des ratios calculés est strictement supérieure à la valeur critique donnée par la table.

❖ **Tests de normalité :**

on cherche à savoir si l'on peut considérer que ces mesures représentent une population sur laquelle le caractère mesuré est une variable aléatoire qui suit une loi normale et déterminer si certaines d'entre elles sont aberrantes.

Deux tests seront présentés dans ce travail :

Test visuel de normalité Histogramme

Test de normalité : Test de Shapiro et Wilk

➡ **Principe du test visuel : Histogramme :**

L'histogramme est un outil « visuel » qui permet de détecter certaines anomalies ou de faire un diagnostic avant d'engager une démarche d'amélioration. Pour pouvoir bien mener l'étude de la dispersion d'un paramètre à l'aide d'un ou de plusieurs histogrammes, il faut avoir une bonne connaissance du paramètre étudié. De même, il faut connaître les conditions de collecte des données : fréquence de mesure, outil de mesure utilisé, possibilité de mélange de lots, possibilité de tri ....etc.

↳ *Démarche de la réalisation du test :*

- Classer les N observations par ordre de grandeur croissante :  
 $x_1 \leq \dots \leq x_j \leq \dots \leq x_N$
- Calculer l'étendue w : w = valeur max – valeur min
- Le nombre de classes sera pris égal à l'entier le plus proche de  $\sqrt{N}$

- Déterminer l'effectif de chaque classe
- Déterminer la fréquence en % de chaque classe
- Déterminer le nombre cumulé  $i$  de chaque classe
- Tracer l'histogramme de la distribution :
  - En abscisse : le nombre de classes
  - En ordonnée : effectif ou fréquence de chaque classe

**Règle de décision :**

Les graphiques étant fait on regarde si son enveloppe correspond approximativement à une courbe en cloche.

- ❖ Si oui le caractère mesuré suit une loi normale.

*L'hypothèse de normalité est vérifiée*

- ❖ Si non le caractère mesuré ne suit pas une loi normale.

*L'hypothèse de normalité n'est pas vérifiée*

➡ **Principe du test de Shapiro et Wilk :**

Il existe de nombreuses méthodes pour vérifier si une série de données présente les caractéristiques d'une loi normale. La méthode développée par Shapiro-Wilk est dans bien des cas, la plus puissante, en particulier lorsque l'échantillon provient d'une distribution asymétrique. Cette méthode est basée sur un test d'hypothèse, et comme dans tout autre test, il faudra déterminer à l'avance un risque de rejeter l'hypothèse nulle alors que celle-ci est vraie ( $\alpha$ ).

*Le test est fondé sur:*

- le calcul d'une quantité notée  $W$
- La comparaison de cette  $W$ , pour un risque donné, à une valeur  $W_\alpha$
- $W_\alpha$  sera lu sur la table de Shapiro et Wilk (voir Table de Shapiro et Wilk).

↳ Démarche de la réalisation du test :

- Classer les N observations par ordre de grandeur croissante :  $x_1 \leq \dots \leq x_j \leq \dots \leq x_N$
- Calculer le facteur  $Z^2$  :  $Z^2 = \sum_{j=1}^N (x_j - \bar{x})^2$
- Calculer les différences :  $d_1 = x_N - x_1$  ;  $d_2 = x_{N-1} - x_2$  ; ... ;  $d_i = x_{n-i+1} - x_i$  ; ...
- Avec  $i = 1, 2, \dots, \frac{N}{2}$  ou  $\frac{N-1}{2}$  suivant que N est pair ou impair
- Calculer le facteur b :  $b = \sum_{i=1}^k a_i \cdot d_i$
- La table A (voir annexes) donne les valeurs de  $a_i$  en fonction de N et i
- Calculer enfin le facteur W :  $W = \frac{b^2}{z^2}$

**Règle de décision :**

- ❖ Si  $W_{obs} > W(a,n)$  : on accepte l'hypothèse  $H_0$  de normalité.
- ❖ Si  $W_{obs} < W(a,n)$  : on rejette l'hypothèse  $H_0$  de normalité. Dans ce cas, on vérifie s'il existe des valeurs aberrantes, on recherche leur cause, on les élimine et on refait les calculs.

**5.3.2 Construction de la carte de contrôle :**

On trace sur le graphe :

- la ligne centrale (valeur moyenne) :  $\bar{x}$
- la limite de surveillance inférieure (LSI) :  $\bar{x} - 2s$
- la limite de surveillance supérieure (LSS) :  $\bar{x} + 2s$
- la limite de contrôle inférieure (LCI) :  $\bar{x} - 3s$
- la limite de contrôle supérieure (LCS) :  $\bar{x} + 3s$

Ces limites sont calculées pour montrer dans quelle mesure les valeurs issues du processus varient et s'assurer que seules les causes communes (normales) de variation sont présentes.

---

*Chapitre III : Mise en œuvre de la carte de contrôle de shewhart pour l'analyse des éléments Cu, Pb et Zn Par spectrométrie d'émission atomique à ICP*

---

## 1. Choix et préparation des échantillons géologiques témoin de Cu, Pb, et Zn pour les cartes de contrôles

Pour établir une carte de contrôle du processus de l'analyse des éléments Cu, Pb et Zn par ICP après mise en solution triacide, nous avons mené l'étude sur un échantillon témoin homogènes JC-67, qui est préparé par le mode opératoire PC02 et on a utilisé la méthode d'analyse SEA-ICP. Les données d'analyse obtenues au cours de la période d'étude, ont servi pour le calcul statistique de la moyenne, de l'écart type, les tests des valeurs aberrantes, de normalité et l'établissement des cartes de contrôle

## 2. Mesure et collecte des valeurs pour la mise en œuvre des cartes de contrôle

Le traçage des cartes de contrôle, nécessite un nombre de valeurs  $5 \leq N \leq 50$ , afin de pouvoir appliquer le test statistique (Shapiro-wilk) pour traiter les données. Nous avons réalisé 30 essais sur l'échantillon JC-67, les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau suivant :

Tableau 6: Valeurs déterminées du témoin Jc-67 étudié pendant 30 jours

Essais	N° d'échantillon	Cu	Pb	Zn	Essais	N° d'échantillon	Cu	Pb	Zn
		ppm	ppm	ppm			ppm	ppm	
<b>1</b>	JC 67-1	1778	1840	4020	<b>16</b>	JC 67-16	1866	1831	4090
<b>2</b>	JC 67-2	1764	1874	4176	<b>17</b>	JC 67-17	1849	1826	3788
<b>3</b>	JC 67-3	1795	1904	3896	<b>18</b>	JC 67-18	1906	1934	4096
<b>4</b>	JC 67-4	1822	1841	4096	<b>19</b>	JC 67-19	1885	1798	3898
<b>5</b>	JC 67-5	1799	1943	3842	<b>20</b>	JC 67-20	1910	1897	3774
<b>6</b>	JC 67-6	1805	1989	4012	<b>21</b>	JC 67-21	1806	1855	3996
<b>7</b>	JC 67-7	1757	1867	3859	<b>22</b>	JC 67-22	1790	1954	4020
<b>8</b>	JC 67-8	1820	1950	4013	<b>23</b>	JC 67-23	1836	1798	3965
<b>9</b>	JC 67-9	1787	1954	3863	<b>24</b>	JC 67-24	1806	1874	3893
<b>10</b>	JC 67-10	1750	1826	3793	<b>25</b>	JC 67-25	1732	1898	3984
<b>11</b>	JC 67-11	1860	1915	3972	<b>26</b>	JC 67-26	1730	2001	3982
<b>12</b>	JC 67-12	1917	1968	4039	<b>27</b>	JC 67-27	1840	1955	4045
<b>13</b>	JC 67-13	1830	1894	3847	<b>28</b>	JC 67-28	1745	1914	4102
<b>14</b>	JC 67-14	1858	1890	3948	<b>29</b>	JC 67-29	1920	1917	3984
<b>15</b>	JC 67-15	1886	1931	3943	<b>30</b>	JC 67-30	1902	1848	4012

### 3. Test des valeurs aberrantes

#### 3.1 Test des valeurs aberrantes des éléments Cu, Pb et Zn dans l'échantillon JC67

##### 3.1.1 Le cuivre

<b>Test sur Valeurs Aberrantes Cu-JC 67 : Dixon</b>	
<b>Teneur en Cu Minimum : 1730 ppm</b>	Teneur en Cu Maximum : 1920 ppm
<b>Ratio Minimum : 0,0833</b>	Ratio Maximum : 0,0571
<b>Niveau de confiance %: 95</b>	Seuil de la table : 0,3759

- Aucune valeur extrême n'est aberrante car les valeurs trouvées des ratios calculés sont strictement inférieur à la valeur critique donnée par la table de Dixon (annexe 1) avec une probabilité de 95 %.

##### 3.1.2 Le plomb

<b>Test sur Valeurs Aberrantes Pb-JC 67 : Dixon</b>	
<b>Teneur en Pb Minimum : 1798 ppm</b>	Teneur en Pb Maximum : 2001 ppm
<b>Ratio Minimum : 0,1647</b>	Ratio Maximum : 0,1886
<b>Niveau de confiance %: 95</b>	Seuil de la table : 0,3759

- Aucune valeur extrême n'est aberrante car les valeurs trouvées des ratios calculés sont strictement inférieur à la valeur critique donnée par la table de Dixon (annexe 1) avec une probabilité de 95 %.

##### 3.1.3 Le zinc

<b>Test sur Valeurs Aberrantes Zn-JC 67 : Dixon</b>	
<b>Teneur en Zn Minimum : 3774 ppm</b>	Teneur en Zn Maximum : 4176 ppm
<b>Ratio Minimum : 0,059</b>	Ratio Maximum : 0,2089
<b>Niveau de confiance %: 95</b>	Seuil de la table : 0,3759

- Aucune valeur extrême n'est aberrante car les valeurs trouvées des ratios calculés sont strictement inférieur à la valeur critique donnée par la table de Dixon (annexe 1) avec une probabilité de 95 %.

#### 4. Test de normalité

##### 4.1 Test de normalité des éléments Cu, Pb et Zn dans l'échantillon JC-67

###### 4.1.1 Le Cuivre

- Nombre de valeurs :  $N = 30$
- Nombre de classes :  $k = \sqrt{N} = 5,477$  ; on prend  $k = 5$  classes
- Etendue : Valeur minimale = 1730ppm ; Valeur maximale = 1920ppm

$$W = V_{Max} - V_{Min} = 190\text{ppm}$$

- Echelle :  $\frac{W}{k} = \frac{190}{5} = 38$

La répartition, pour l'élément cuivre de l'échantillon JC-67, des données concernant l'effectif, la fréquence, le nombre cumulé et la fréquence cumulée suivant les 5 classes de lectures sont présentées dans le tableau ci-dessous.

Tableau 7: Dépouillements des résultats de l'élément Cuivre pour l'échantillon JC – 67

<b>Echelle</b>	[1730 ; 1768[	] 1768 ; 1806[	] 1806 ; 1844[	] 1844 ; 1882[	] 1882 ; 1920]
<b>Effectif (ppm)</b>	6	8	5	4	7
<b>Fréquence (%)</b>	20	26,67	16,67	13,33	23,33
<b>Nombre cumulé i</b>	6	14	19	23	30
<b>Fréquence cumulé (%)</b>	19,35	45,16	61,29	74,19	96,77

- Histogramme de l'élément Cuivre pour l'échantillon JC – 67

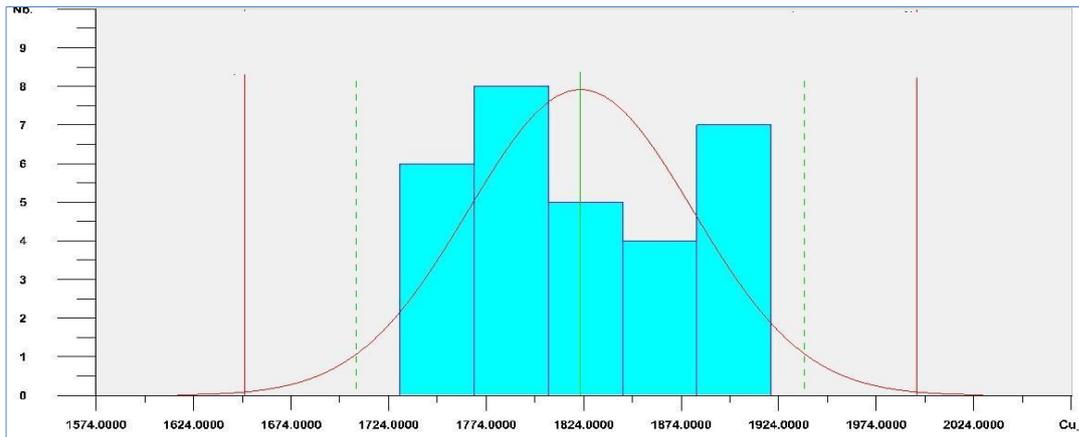


Figure 25: Histogramme de distribution Normale de l'élément Cuivre pour l'échantillon JC – 67

✓ **Interprétation statistique** : L'histogramme de distribution obtenu est symétrique, ce qui permet d'affirmer dans un premier temps que la population est normale, hypothèse qui sera vérifiée numériquement en utilisant le test de Shapiro wilk présente dans le tableau 07.

- Test de Shapiro-wilk

Tableau 7: Test de normalité (Shapiro-wilk) de l'élément Cuivre pour l'échantillon JC – 67

Niveau de confiance : 95,00%			
Nombre d'observations	Moyenne	Ecart-type	D.D.L
30	1825,03	57,27	29
Test de Normalité : Shapiro -Wilk de l'élément Cuivre pour l'échantillon JC – 67			
Statistique calculée	Loi	Confiance %	Wobs
0,951	NORMALE	73,845	0 ,929

✓ La valeur de  $W_{obs} < W_{cal}$ , donc la distribution obtenue n'est pas significativement différente d'une loi normale.

#### 4.1.2 Le Plomb :

- Nombre de valeurs :  $N = 30$
- Nombre de classes :  $k = \sqrt{N} = 5,477$  ; on prend  $k = 5$  classes
- Etendue : Valeur minimale = 1798ppm ; Valeur maximale = 2001 ppm

$$W = V_{Max} - V_{Min} = 203 \text{ ppm}$$

Echelle :  $\frac{W}{k} = \frac{203}{5} = 40,6$

La répartition, pour l'élément plomb de l'échantillon JC-69, des données concernant l'effectif, la fréquence, le nombre cumulé et la fréquence cumulée suivant les 5 classes de lectures sont présentées dans le tableau ci-dessous.

Tableau 8: Dépouillements des résultats de l'élément Plomb pour l'échantillon JC – 67

Echelle	[1798 ; 1838,6[	] 1838,6 ; 1879,2[	] 1879,2 ; 1919,8[	] 1919,8 ; 1960,4[	] 1960,4 ; 2001]
Effectif	5	7	8	7	3
Fréquence (%)	16,67	23,33	26,67	23,33	10
Nombre cumulé i	5	12	20	27	30
Fréquence cumulé (%)	16,13	38,71	64,52	87,1	96,77

- Histogramme de l'élément Plomb pour l'échantillon JC – 67

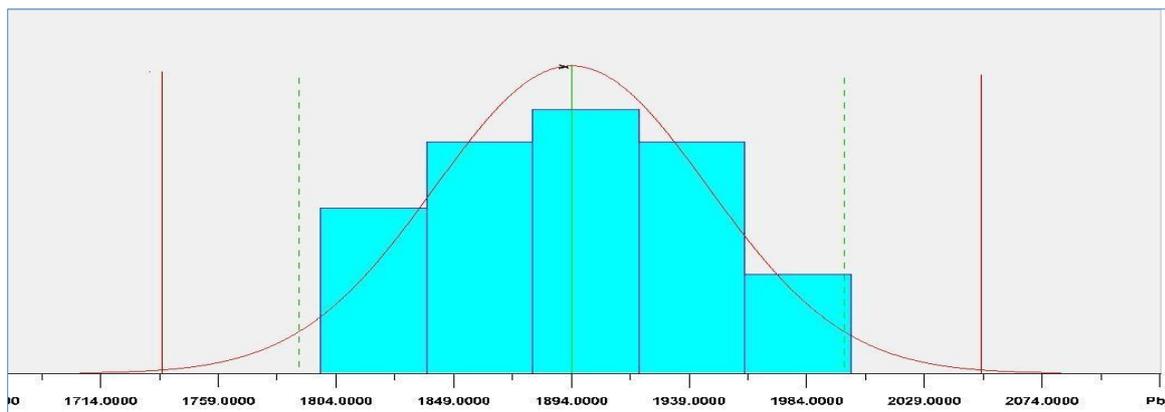


Figure 26: Histogramme de distribution Normale de l'élément Plomb pour l'échantillon JC –

- ✓ **Interprétation statistique** : L’histogramme de distribution présenté ci-haut est symétrique, permettant dans un premier temps de considérer que la population est normale, hypothèse qui sera vérifiée numériquement par le recours au test de Shapiro -wilk présenté dans le tableau 09.

- Test de Shapiro-wilk

Tableau 9: Test de normalité (Shapiro-wilk) de l’élément Plomb pour l’échantillon JC – 67

Niveau de confiance : 95,00%			
Nombre d’observations	Moyenne	Ecart-type	D.D.L
30	1896,20	55,49	29
Test de Normalité : Shapiro -Wilk de l’élément Plomb pour l’échantillon JC – 69			
Statistique calculée	Loi	Confiance %	Wobs
0,969	NORMALE	42,119	0,927

- ✓ La valeur de  $W_{obs} < W_{cal}$ , donc la distribution obtenue n’est pas significativement différente d’une loi normale.

#### 4.1.3 Le Zinc :

- Nombre de valeurs :  $N = 30$
- Nombre de classes :  $k = \sqrt{N} = 5,477$  ; on prend  $k = 5$  classes
- Etendue : Valeur maximale = 3774 ppm ; Valeur minimale 4176 ppm

$$W = V_{Max} - V_{Min} = 402 \text{ ppm}$$

- Echelle :  $\frac{W}{k} = \frac{402}{5} = 80,4$

La répartition, pour l’élément zinc de l’échantillon JC-67, des données concernant l’effectif, la fréquence, le nombre cumulé et la fréquence cumulée suivant les 5 classes de lectures sont présentées dans le tableau ci-dessous.

Tableau 10: Dépouillements des résultats de l'élément Zinc pour l'échantillon JC – 67

Echelle	[3774 ; 3854,4[	] 3854,4 ; 3934,8[	] 3934,8 ; 4015,2[	] 4015,20 ; 4095,6[	] 4095,6 ; 4176]
Effectif	5	5	11	5	4
Fréquence (%)	16,67	16,67	36,67	16,67	13,33
Nombre cumulé i	5	10	21	26	30
Fréquence cumulé (%)	16,13	32,26	67,74	83,87	96,77

• **Histogramme de l'élément Zinc pour l'échantillon JC – 67**

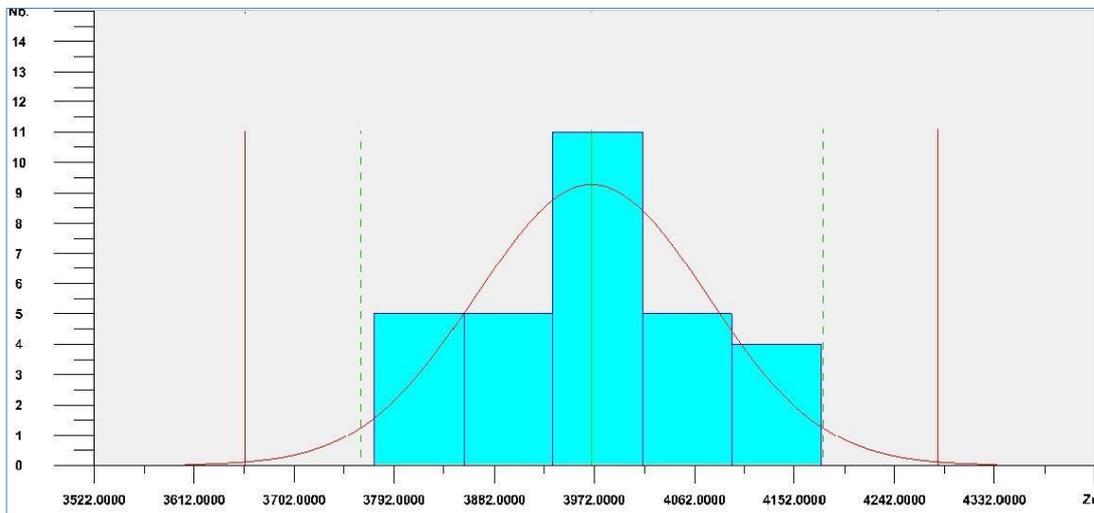


Figure 27: Histogramme de distribution Normal de l'élément Zinc pour l'échantillon JC – 67

- ✓ **Interprétation statistique** : L'histogramme de distribution présenté ci-haut est symétrique, permettant dans un premier temps de considérer que la population est normale, hypothèse qui sera vérifiée numériquement par le recours au test de Shapiro wilk présenté dans le tableau 11.

- Test de Shapiro-wilk

Tableau 11: Test de normalité (Shapiro-wilk) de l'élément Zinc pour l'échantillon JC – 67

Niveau de confiance : 95,00%			
Nombre d'observations	Moyenne	Ecart-type	D.D.L
30	3964,93	102,25	29
Test de Normalité : Shapiro -Wilk de l'élément Zinc pour l'échantillon JC – 67			
Statistique calculée	Loi	Confiance %	Wobs
0,9689	NORMALE	44,5454	0,927

- ✓ La valeur de  $W_{obs} < W_{Cal}$  , donc la distribution obtenue n'est pas significativement différente d'une loi normale.

## 5. Mise en œuvre de la carte de contrôle à valeur unique : cas de l'échantillon JC-67

Après la validation statistique par les tests des valeurs aberrantes et de normalités sur l'échantillon JC-67, nous avons décidé d'établir les cartes de contrôle du processus de l'analyse des éléments Cu, Pb et Zn par ICP.

### 5.1 Caractéristiques du contrôle de l'élément Cuivre pour l'échantillon JC – 67

- Valeur moyenne :  $\bar{X} = 1825$  (ppm) ; Ecart type :  $S = 57$
- Limite de surveillance inférieure LSI :  $\bar{X} - 2S = 1710$ ppm
- Limite de surveillance supérieure LSS :  $\bar{X} + 2S = 1940$ ppm
- Limite de contrôle inférieure LCI :  $\bar{X} - 3S = 1653$ ppm
- Limite de contrôle supérieure LCS :  $\bar{X} + 3S = 1997$ ppm

La carte de contrôle du Cuivre est représentée dans la figure suivante:

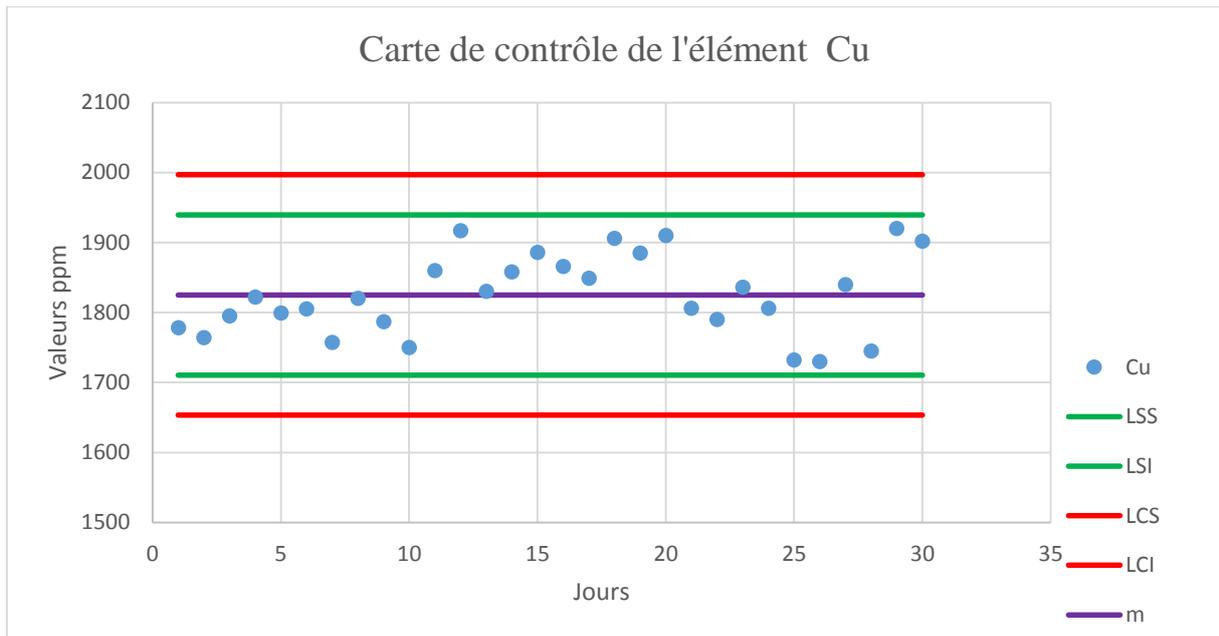


Figure 28: Carte de contrôle Shewhart du Cuivre pour l'échantillon JC – 67

Le graphique ci-dessus montre que les valeurs d'analyses d'éléments Cu, portées au cours du temps, sont toutes à l'intérieur des intervalles relatifs aux limites de surveillances, donc le processus d'analyses de cuivre est sous contrôle.

## 5.2 Caractéristiques du contrôle de l'élément Plomb pour l'échantillon JC – 67

- Valeur moyenne :  $\bar{X} = 1896$  (ppm) ; Ecart type :  $S = 55$
- Limite de surveillance inférieure LSI :  $\bar{X} - 2S = 1785$ ppm
- Limite de surveillance supérieure LSS :  $\bar{X} + 2S = 2007$ ppm
- Limite de contrôle inférieure LCI :  $\bar{X} - 3S = 1730$ ppm
- Limite de contrôle supérieure LCS :  $\bar{X} + 3S = 2063$ ppm

La carte de contrôle du Plomb est représentée dans la figure suivante :

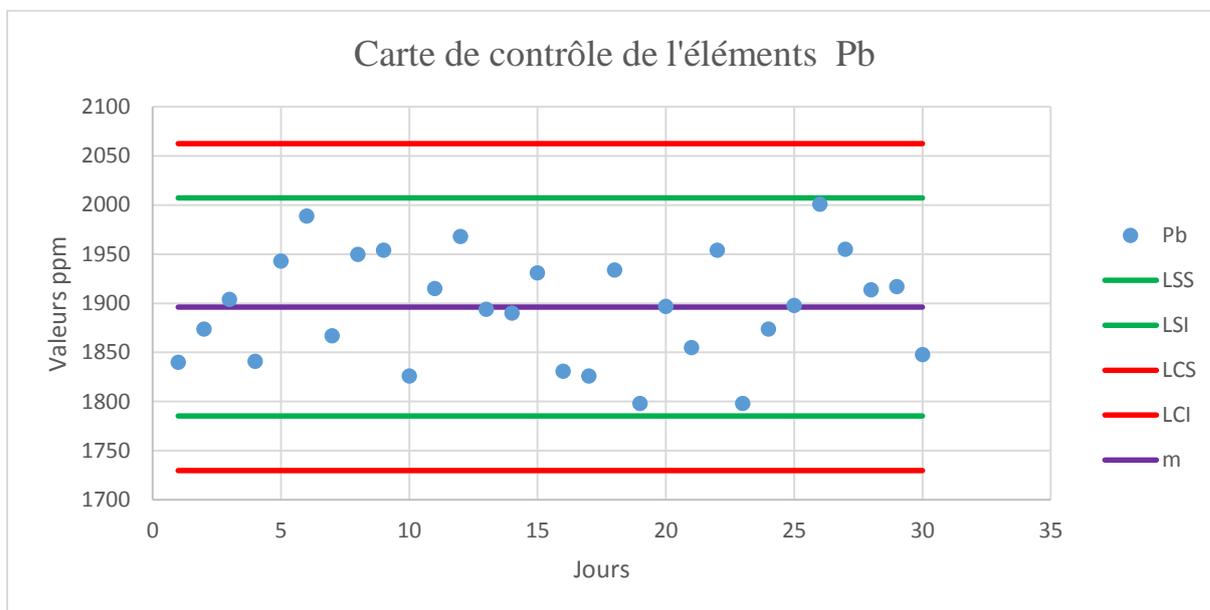


Figure 29: Carte de contrôle Shewhart du Plomb pour l'échantillon JC – 67

Le graphique ci-dessus montre que les valeurs d'analyses d'éléments Pb, portées au cours du temps, sont toutes à l'intérieur des intervalles relatifs aux limites de surveillances, donc le processus d'analyses de plomb est sous contrôle.

### 5.3 Caractéristiques du contrôle de l'élément Zinc pour l'échantillon JC – 67

- Valeur moyenne :  $\bar{X} = 3965$  (ppm) ; Ecart type :  $S = 102$
- Limite de surveillance inférieure LSI :  $\bar{X} - 2S = 3760$ ppm
- Limite de surveillance supérieure LSS :  $\bar{X} + 2S = 4169$ ppm
- Limite de contrôle inférieure LCI :  $\bar{X} - 3S = 3658$ ppm
- Limite de contrôle supérieure LCS :  $\bar{X} + 3S = 4272$ ppm

La carte de contrôle du Zinc est représentée dans la figure suivante :

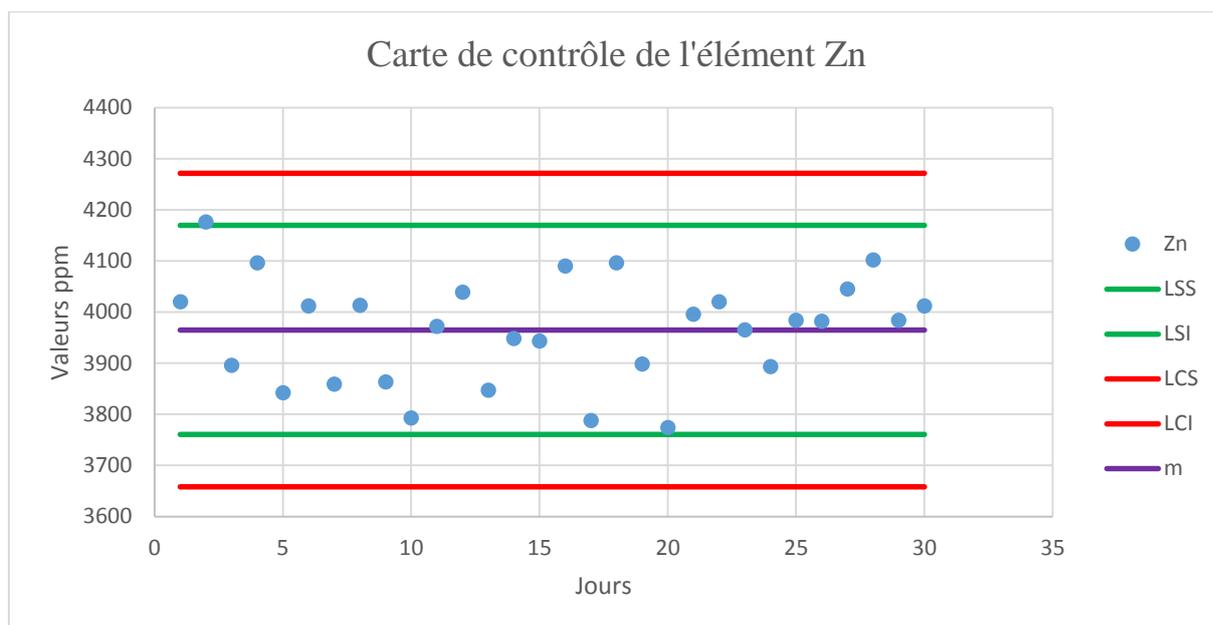


Figure 30: Carte de contrôle Shewhart du Zinc pour l'échantillon JC – 67

Le graphique ci-dessus montre que les valeurs d'analyses d'éléments Zn, portées au cours du temps, sont toutes à l'intérieur des intervalles relatifs aux limites de surveillances, donc le processus d'analyses de zinc est sous contrôle.

#### ❖ Interprétation des cartes de contrôle :

Les graphiques ci-dessus montrent que les valeurs des éléments Cu, Pb et Zn portées au cours du temps, sont toutes à l'intérieur des intervalles relatifs aux limites de surveillances ; ce qui constitue une preuve tangible que le processus analytique est bien maîtrisé.

Les cartes de contrôle de Shewhart établies par calcul statistique pour le dosage des métaux de base Cu, Pb et Zn par ICP, peuvent être retenues comme un outil de contrôle qualité du processus analytique étudié.

## Conclusion

Les études menées au cours de ce travail ont pour but de mettre en œuvre des cartes de contrôle de Shewhart pour la maîtrise de l'analyse des éléments Cu, Pb et Zn par spectrométrie d'émission atomique à ICP. Les principales conclusions tirées de ce travail se résument en plusieurs points :

- ➔ La maîtrise des techniques de préparation chimiques des échantillons et des solutions d'étalonnage du spectromètre d'émissions à ICP
- ➔ L'initialisation à l'utilisation de la spectrométrie d'émission atomique à ICP pour la réalisation des analyses élémentaires des métaux de base
- ➔ La validation statistique de l'homogénéité des témoins internes
- ➔ L'adoption d'un outil graphique facile à analyser pour prévoir toutes anomalies du processus
- ➔ L'utilisation d'outils statistiques comme moyen de gestion des risques.

L'application de la maîtrise statistique des processus pour le processus d'analyse des métaux de base par ICP-AES s'avère un moyen efficace pour le contrôle quotidien de toute la chaîne de mesure. Elle permet de réduire les contrôles de vérifications et par conséquent, de gagner en productivité.

## Références

### ❖ Références bibliographiques

- [1] : **A. Lahkim**, Manuel qualité de la DLM (réf MQ/DLM/H), 2019.
- [2] : **N. Ouassou**, Processus prestations chimiques (réf PsR/04/M), 2020.
- [3] : **Zineb Loulladi**, Projet de titularisation, à L'ONHYM 2020.
- [4] : **Yassine Fliou**, Processus moyens généraux (réf PsS/01/H), 2018
- [5] : **M .Haidar**, projet de titularisation, à L'ONHYM 2020
- [6]: **Sofia Benjelloun**, projet de fin d'études FST FES : Techniques spectrométriques SAA, ICP et ICP-MS Applications dans le domaine Médical et Environnemental.
- [7] : **José Carlos Diaz Rosado** Étude et développement de la spectroscopie d'émission optique sur plasma induit par laser pour la réalisation d'analyses de terrain : application à l'analyse en ligne de métaux dans les liquides 2013
- [9] : **Lucie Estrade** Maîtrise statistique des procédés (MSP) : application à la fabrication semi automatisée en lots de préparations injectables stériles à l'Hôpital 2019

### ❖ Références webographies

- [a] : <http://www.onhym.com/office/onhym-en-bref/presentation.html>
- [b] : <http://www.onhym.com/office/onhym-en-bref/strategie.html>
- [c] : <http://www.onhym.com/office/onhym-en-bref/organisation.html>
- [d] : <http://www.onhym.com/prestations/laboratoires-mine.html>
- [e] : <https://www.icmm.com/fr/metaux-et-mineraux/produire-des-métaux/que-sont-les-minéraux-et-les-métaux#>

## Annexes

### TEST DE DIXON

(Selon table ASTM E 178)

Echantillon ordonné :  $y_1 \leq y_2 \leq \dots \leq y_{n-1} \leq y_n$

n	<u>STATISTIQUE</u>	<u>Niveau</u> signification			
		<u>de</u>	10 %	5 %	1 %
3			0,886	0,941	0,988
4			0,679	0,765	0,889
5	$r_{10} = \frac{y_2 - y_1}{y_n - y_1}$ ou $\frac{y_n - y_{n-1}}{y_n - y_1}$		0,557	0,642	0,780
6			0,482	0,560	0,698
7			0,434	0,507	0,637
8			0,479	0,554	0,683
9	$r_{11} = \frac{y_2 - y_1}{y_{n-1} - y_1}$ ou $\frac{y_n - y_{n-1}}{y_n - y_2}$		0,441	0,512	0,635
10			0,409	0,477	0,597
11			0,517	0,576	0,679
12	$r_{21} = \frac{y_3 - y_1}{y_{n-1} - y_1}$ ou $\frac{y_n - y_{n-2}}{y_n - y_2}$		0,490	0,546	0,642
13			0,467	0,521	0,615
14			0,492	0,546	0,641
15			0,472	0,525	0,616
16			0,454	0,507	0,595
17			0,438	0,490	0,577
18			0,424	0,475	0,561
19			0,412	0,462	0,547
20			0,401	0,450	0,535
21	$r_{22} = \frac{y_3 - y_1}{y_{n-2} - y_1}$ ou $\frac{y_n - y_{n-2}}{y_n - y_3}$		0,391	0,440	0,524
22			0,382	0,430	0,514
23			0,374	0,421	0,505
24			0,367	0,413	0,497
25			0,360	0,406	0,489
26			0,354	0,399	0,486
27			0,348	0,393	0,475
28			0,342	0,387	0,469
29			0,337	0,381	0,463
30			0,332	0,376	0,467

❖ **Table de Shapiro-Wilk :**

**Table A**

Valeurs des coefficients  $a_i$  en fonction de N et de i (Biometrika 1965)

N i	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
1	0,6646	0,6431	0,6233	0,6052	0,5888	0,5736	0,5601	0,5475	0,5359	0,5251	0,5150
2	0,2413	0,2806	0,3031	0,3164	0,3244	0,3291	0,3315	0,3325	0,3325	0,3318	0,3306
3	0,0000	0,0875	0,1401	0,1743	0,1976	0,2141	0,2260	0,2347	0,2412	0,2460	0,2495
4			0,0000	0,0561	0,0947	0,1224	0,1429	0,1586	0,1701	0,1802	0,1878
5					0,0000	0,0399	0,0695	0,0922	0,1099	0,1240	0,1353
6							0,0000	0,0303	0,0539	0,0727	0,0880
7									0,0000	0,0240	0,0433
8											0,0000

**Table A (suite)**

N i	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27
1	0,5056	0,4968	0,4886	0,4808	0,4734	0,4643	0,4590	0,4542	0,4493	0,4450	0,4407	0,4366
2	0,3290	0,3273	0,3253	0,3232	0,3211	0,3185	0,3156	0,3126	0,3098	0,3069	0,3043	0,3018
3	0,2521	0,2540	0,2553	0,2561	0,2565	0,2578	0,2571	0,2563	0,2554	0,2543	0,2533	0,2522
4	0,1939	0,1988	0,2027	0,2059	0,2085	0,2119	0,2131	0,2139	0,2145	0,2148	0,2151	0,2152
5	0,1447	0,1524	0,1587	0,1641	0,1686	0,1736	0,1764	0,1787	0,1807	0,1822	0,1836	0,1848
6	0,1005	0,1109	0,1197	0,1271	0,1334	0,1399	0,1443	0,1480	0,1512	0,1539	0,1563	0,1584
7	0,0593	0,0725	0,0837	0,0932	0,1013	0,1092	0,1150	0,1201	0,1245	0,1283	0,1316	0,1346
8	0,0196	0,0359	0,0496	0,0612	0,0711	0,0804	0,0878	0,0941	0,0997	0,1046	0,1089	0,1128
9		0,0000	0,0163	0,0303	0,0422	0,0530	0,0618	0,0696	0,0764	0,0823	0,0876	0,0923
10				0,0000	0,0140	0,0263	0,0368	0,0459	0,0539	0,0610	0,0672	0,0728
11						0,0000	0,0212	0,0228	0,0321	0,0403	0,0476	0,0540
12								0,0000	0,0107	0,0200	0,0284	0,0358
13										0,0000	0,0094	0,0178
14												0,0000

**Table A (suite)**

Ni	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38
1	0,4328	0,4291	0,4524	0,4420	0,4188	0,4156	0,4127	0,4096	0,4068	0,4040	0,1015
2	0,2992	0,2968	0,2944	0,2921	0,2898	0,2876	0,2854	0,2834	0,2813	0,2794	0,2274
3	0,2510	0,2499	0,2487	0,2475	0,2463	0,2451	0,2439	0,2427	0,2415	0,2403	0,2391
4	0,2151	0,2150	0,2148	0,2145	0,2141	0,2137	0,2132	0,2127	0,2121	0,2116	0,2110
5	0,1857	0,1864	0,1870	0,1874	0,1878	0,1880	0,1882	0,1883	0,1883	0,1883	0,1881
6	0,1601	0,1616	0,1630	0,1646	0,1651	0,1660	0,1667	0,1673	0,1678	0,1683	0,1686
7	0,1372	0,1395	0,1415	0,1433	0,1449	0,1463	0,1475	0,1487	0,1496	0,1055	0,1513
8	0,1162	0,1192	0,1219	0,1243	0,1265	0,1284	0,1301	0,1317	0,1331	0,1344	0,1356
9	0,0965	0,1002	1,1036	0,1066	0,1093	0,1118	0,1140	0,1160	0,1179	0,1196	0,1211
10	0,0778	0,0820	0,0862	0,0899	0,0931	0,0961	0,0989	0,1013	0,1036	0,1056	0,1075
11	0,0598	0,0650	0,0697	0,0739	0,0777	0,0812	0,0844	0,0873	0,0900	0,0924	0,0947
12	0,0424	0,0483	0,0537	0,0585	0,0629	0,0669	0,0706	0,0739	0,0770	0,0798	0,0824
13	0,0253	0,0320	0,0381	0,0435	0,0485	0,0530	0,0572	0,0610	0,0645	0,0677	0,0706
14	0,0084	0,0159	0,0227	0,0289	0,0344	0,0395	0,0441	0,0484	0,0523	0,0559	0,0592
15		0,0000	0,0076	0,0144	0,0206	0,0262	0,0314	0,0361	0,0404	0,0444	0,0481
16				0,0000	0,0068	0,0131	0,0187	0,0239	0,0287	0,0331	0,0372
17					0,4156	0,0000	0,0062	0,0119	0,0172	0,0220	0,0264
18								0,0000	0,0057	0,0110	0,0158
19										0,0000	0,0053

**Table A (suite)**

N i	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50
1	0,3989	0,3964	0,3940	0,3911	0,3894	0,3872	0,3850	0,3830	0,3808	0,3789	0,3770	0,3751
2	0,2755	0,2737	0,2719	0,2701	0,2684	0,2667	0,2651	0,2635	0,2620	0,2604	0,2589	0,2574
3	0,2380	0,2368	0,2357	0,2345	0,2334	0,2323	0,2313	0,2302	0,2291	0,2281	0,2271	0,2260
4	0,2104	0,2098	0,2091	0,2085	0,2078	0,2072	0,2065	0,2058	0,2052	0,2045	0,2038	0,2032
5	0,1880	0,1878	0,1876	0,1874	0,1871	0,1868	0,1865	0,1862	0,1859	0,1855	0,1851	0,1847
6	0,1689	0,1691	0,1693	0,1694	0,1695	0,1695	0,1695	0,1695	0,1695	0,1693	0,1692	0,1691
7	0,1520	0,1526	0,1531	0,1535	0,1539	0,1542	0,1545	0,1548	0,1550	0,1551	0,1553	0,1545
8	0,1366	0,1376	0,1384	0,1392	0,1398	0,1405	0,1410	0,1415	0,1420	0,1423	0,1427	0,1430
9	0,1225	0,1237	0,1249	0,1259	0,1269	0,1278	0,1286	0,1293	0,1300	0,1306	0,1312	0,1317
10	0,1092	0,1108	0,1123	0,1136	0,1149	0,1160	0,1170	0,1180	0,1189	0,1197	0,1205	0,1212
11	0,0967	0,0986	0,1004	0,1020	0,1035	0,1049	0,1062	0,1073	0,1085	0,1095	0,1105	0,1113
12	0,0848	0,0870	0,0891	0,0909	0,0927	0,0943	0,0959	0,0972	0,0986	0,0998	0,1010	0,1020
13	0,0733	0,0759	0,0782	0,0804	0,0824	0,0842	0,0860	0,0876	0,0892	0,0906	0,0919	0,0932
14	0,0622	0,0651	0,0677	0,0701	0,0724	0,0745	0,0765	0,0783	0,0801	0,0817	0,0832	0,0846
15	0,0515	0,0546	0,0575	0,0602	0,0628	0,0651	0,0673	0,0694	0,0713	0,0731	0,0748	0,0764
16	0,0409	0,0444	0,0476	0,0506	0,0534	0,0560	0,0584	0,0607	0,0628	0,0648	0,0667	0,0685
17	0,0305	0,0343	0,0379	0,0411	0,0442	0,0471	0,0497	0,0522	0,0546	0,0568	0,0588	0,0608
18	0,0203	0,0244	0,0283	0,0318	0,0352	0,0383	0,0412	0,0439	0,0465	0,0489	0,0511	0,0532
19	0,0101	0,0146	0,0188	0,0227	0,0263	0,0296	0,0328	0,0357	0,0385	0,0411	0,0436	0,0459
20	0,0000	0,0049	0,0094	0,0136	0,0175	0,0211	0,0245	0,0277	0,0307	0,0335	0,0361	0,0386
21			0,0000	0,0045	0,0087	0,0126	0,0163	0,0197	0,0229	0,0259	0,0288	0,0314
22					0,0000	0,0042	0,0081	0,0118	0,0153	0,0185	0,2150	0,0244
23							0,0000	0,0039	0,0076	0,0111	0,0143	0,0174
24									0,0000	0,0037	0,0071	0,0104
25											0,0000	0,0085

**Table B**Valeurs  $W_{\alpha}$  aux risques de 1% et 5%

$N$	Risque 5%	Risque 1%
	$W_{0,05}$	$W_{0,01}$
5	0,762	0,686
6	0,788	0,713
7	0,803	0,730
8	0,818	0,749
9	0,839	0,764
10	0,842	0,781
11	0,850	0,792
12	0,859	0,805
13	0,866	0,814
14	0,874	0,825
15	0,881	0,835
16	0,887	0,844
17	0,892	0,851
18	0,897	0,858
19	0,901	0,863
20	0,905	0,868
21	0,908	0,873
22	0,911	0,878
23	0,914	0,881
24	0,916	0,884
25	0,918	0,888
26	0,920	0,891
27	0,923	0,894
28	0,924	0,896
29	0,926	0,898
30	0,927	0,900
31	0,929	0,902
32	0,930	0,904
33	0,931	0,906
34	0,933	0,908
35	0,934	0,910
36	0,935	0,912
37	0,936	0,914
38	0,938	0,916
39	0,939	0,917
40	0,940	0,919
41	0,941	0,920
42	0,942	0,922
43	0,943	0,923
44	0,944	0,924
45	0,945	0,926
46	0,945	0,927
47	0,946	0,928
48	0,947	0,929
49	0,947	0,929
50	0,947	0,930