



Master Sciences et Techniques
Génie des **M**atériaux et des **P**rocédés

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

Titre :
**Amélioration et Validation de la méthode d'analyse du
Fluor par potentiométrie**

Présenté par:

BOUSSOUGA Youssef-Amine

Encadré par :

- Pr. EL GHADRAOUI El Houssine (FST-Fès)
- Mr. AYADI Abdel Aziz (Sté HOLCIM-Fès)

Soutenu Le 20 Juin 2013 devant le jury composé de :

- **Mr. EL GHADRAOUI El Houssine (FST-Fès)**
- **Mr. A. HARRACH**
- **Mr. T. SAFFAJ**

Stage effectué à : HOLCIM Ras El Ma à Fès





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

Génie des **M**atériaux et des **P**rocédés

Nom et prénom : BOUSSOUGA Youssef-Amine

Année Universitaire : 2012/2013

Titre: Amélioration et Validation de la méthode d'analyse du Fluor par potentiométrie

Résumé

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 .En effet, l'ajout de la fluorine à faible quantité dans le mélange des matières premières permet de diminuer la température de clinkérisation, et donc de réduire les dépenses énergétiques tout en maintenant la qualité du clinker fabriqué.

Pour avoir une méthode juste et fiable de l'analyse quantitative du fluor par potentiométrie dans les différentes matières, on procède à une étude d'amélioration au niveau de l'étalonnage et une étude de validation statistique de la méthode concerné.

L'amélioration de cette méthode analytique a permis au laboratoire de réaliser l'étalonnage de l'ionomètre par des standards préparés à partir de fluorure de sodium NaF. L'étude de la validation statistique a montré que l'analyse du fluor par la méthode potentiométrique est juste et fidèle pour l'emploi prévu.

Mots clés : Fluorine / Crû / Potentiométrie / Etalonnage / Complexation / Amélioration / Validation / Statistique.



REMERCIEMENTS

Avant toute chose, mes souhaits les plus chers seront de remercier vivement toutes les personnes, qui, de près ou de loin, se sont impliquées dans la réalisation de ce rapport, tant par leur soutien opérationnel, que professionnel.

Je remercie tout d'abord mon encadrant pédagogique de stage, Monsieur le professeur EL GHADRAOUI El Houssine qui, en tant que Professeur, a bien voulu accepter de suivre mon travail, me diriger, afin que je puisse mener ce projet à terme.

Je tiens à exprimer toute ma gratitude et mes remerciements aux membres du jury qui ont bien voulu m'honorer de leur présence.

↳ Monsieur le Professeur : A. HARRACH (FSTF)

↳ Monsieur le Professeur : T. SAFFAJ (FSTF)

J'adresse ma profonde reconnaissance à Monsieur EL AYADI Abdelaziz, qui m'a chaleureusement Accueilli au sein de son service, et pour le temps qu'il a bien voulu me consacrer afin d'apporter des réponses à toutes mes questions tant opérationnelles, que l'ordre plus général, et dont le savoir pratique m'a permis d'approfondir et d'enrichir mes connaissances du fonctionnement de l'entreprise. J'exprime également mes remerciements à toute l'équipe du laboratoire Holcim.

Enfin, Je remercie très chaleureusement ma famille et mes amis, qui ont su me supporter, m'épauler, me remonter le moral, avec une patience infinie, pendant ces années d'études.



Dédicaces

Je dédie ce travail :

A mes parents

Rien au monde ne pourrait récompenser leur soutien, leur patience et leurs sacrifices pour que je puisse réaliser mon objectif. Ils l'ont fait avec amour, et sincérité. Ils resteront pour moi le symbole d'une parenté idéale.

A mon frère et mes sœurs

Veillez trouver dans ce travail l'expression de toutes mes affections, mon grand souhait est de vous voir parmi les élites de vos formations.

A la promotion Master S.T GMP 2013

Pour tous les moments délicats surmontés ensemble, les plaisirs vécus et l'ambiance conviviale qui nous a accompagnés pendant les deux ans d'études.

Aux amis

*Par ce travail, je vous souhaite beaucoup de succès et de bonheur.
A tous ceux qui m'aiment et qui m'ont aidé durant ce long parcours.
Et à tous qui ont participé à la réalisation de ce modeste travail*

LISTE DES ACRONYMES



CIOR : les Ciments de l'Oriental.

CIMA : Cement Industries of Malaysia Berhad.

CPJ : Ciment Portland avec Ajouts.

AFR: Analysis Foils Raw.

HOLCIM REM: HOLCIM Ras El Ma.

ISO: International Organization for Standardization.

FSC : Facteur de Saturation en Chaux.

MS : Module Silicique.

MAF : Module Alumino-Ferrique.

PAF : Perte Au Feu.

PPM: Partie Par Million.

TISAB: Total Ionic Strength Adjustment Buffer.

CDTA: CyclohexylèneDinitriloTetraAcetate.

EIS : Electrode Ionique Sélective.

DDP : Différence De Potentiel.

ERI : Electrode de Référence Interne.

DDL : Degré De Liberté.

LISTE DES FIGURES ET DES TABLES



N°	Titre de la Figure	Page
1	Organigramme de Holcim (Maroc) cimenterie de Fès Ras El Ma	4
2	Procédé de fabrication du ciment à Holcim REM à Fès	5
3	Vue aérienne de la carrière de Calcaire située à proximité du concasseur principal	6
4	Extraction des matières premières	6
5	Principe du concasseur à double rotor	7
6	Broyeur à galet pour le crû	8
7	Tour de préchauffage avec un précalcinateur	9
8	Four Rotatif	11
9	Microscopie du clinker montrant ses quatre phases cristallines principales	12
10	Grains de Clinker	12
11	Silos de stockage du Clinker	13
12	Préparation et analyse des pastilles par fluorescence à rayons X	15
13	Four à moufle	16
14	Tamiseur	17
15	Module à aiguille le Chatelier	18
16	Eprouvette du mortier type (4cm × 4cm × 16cm)	18
17	Différents types de la fluorine	20
18	Carte présentant les trois gisements de la fluorine au Maroc	21
19	Electrode de référence	23
20	Electrode ionique sélective (EIS) aux ions fluorures avec une membrane en LaF ₃	23
21	Echantillon de Crû	25
22	Creuset en Ni dans le four de 500°C	25
23	Attaque du creuset par un chalumeau	25
24	Creuset refroidi après l'attaque par chalumeau	25
25	Dissolution de la masse calcinée dans l'acide	26
26	Fiole de 250 ml contenant NaF et d'autres substances	26
27	Ionometre/pH- mètre de la marque METROHM	26
28	Structure du Complexant CDTA	27
29	Solutions standards préparés à partir des échantillons standards du mélange crû	29
30	Courbe d'étalonnage avec des standards préparés à partir du mélange crû	30
31	Solutions standards préparés à partir du NaF	31
32	Courbe d'étalonnage avec des standards préparés à partir du NaF	31



N°	Titre de la Table	Page
1	Les réactions chimiques qui se déroulent dans la partie de préchauffage suivant l'intervalle de température	10
2	Les réactions chimiques qui se déroulent dans le four	11
3	Rôle des composants du clinker sur le ciment	12
4	Résultats de l'étalonnage de l'ionomètre par des standards préparés à partir du crû	29
5	Résultats de l'étalonnage de l'ionomètre par des standards en NaF	31
6	Les différences entre les deux démarches au niveau d'étalonnage	32
7	Résultats des analyses réalisées sur un standard après étalonnage avec le mélange crû	33
8	Résultats des analyses réalisées sur un standard après étalonnage avec le NaF	34
9	Résultats obtenus pour l'étude de l'étalonnage	42
10	Résultats et calculs obtenus pour l'étude de l'étalonnage	44
11	Ecart-types et variances des répétitions réalisées sur l'étude l'étalonnage	45
12	Résultats de l'analyse sur un échantillon crû pour l'étude de la normalité et de la fidélité.	48
13	Résultats affichés par ordre croissant avec le calcul de la moyenne et la SCE _x	48
14	Résultats du calcul des différences entre les points symétriques	49
15	Calcul des moyennes et la moyenne des moyennes sur les [F] observées	50
16	Résultats des analyses réalisées sur un standard en mélange de crû	51
17	Résultats des tests d'évaluation des performances de la méthode d'analyse du Fluor dans le mélange crû.	52



SOMMAIRE

LISTE DES ACRONYMES

LISTE DES FIGURES ET DES TABLES

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE1

Partie I : PRESENTATION GENERALE

Chapitre I : Holcim-Maroc	2
Chapitre II : Procédé de fabrication du ciment à Holcim de Fès	5
Chapitre III : Contrôle de qualité au laboratoire.....	14

Partie 2 - Sujet de stage : Amélioration et validation de la méthode d'analyse du fluor par potentiométrie

Chapitre I : La fluorine, ses propriétés et son analyse.....	19
Chapitre II : Amélioration de l'analyse du fluor par potentiométrie	28
Chapitre III : Validation de la méthode d'analyse du fluor par potentiométrie	36

CONCLUSION 53

ANNEXE

BIBLIOGRAPHIE ET WEBOGRAPHIE

TABLES DES MATIERES



TABLES DES MATIERES

INTRODUCTION GENERALE1

Partie I : PRESENTATION GENERALE

Chapitre I : Holcim-Maroc2

I.....H
historique2

II.....F
fiche technique de Holcim-Maroc.....3

III.....P
présentation de Holcim Ras El Ma à Fès.....3

Chapitre II : Procédé de fabrication du ciment à Holcim de Fès5

I.....E
tape 1 : Préparation des matières premières6

1.....C
carrière (extraction)6

2.....C
concassage6

3.....T
transport des matières premières7

II.....E
tape 2 : Homogénéisation et broyage du crû8

1.....P
réhomogénéisation8

2.....B
broyage du crû8

3.....D
époussiérage.....9

4.....H
homogénéisation.....9



III.	E
tape 3 : Production du Clinker (Cuisson)	9
1.	P
réchauffage	9
a.	P
rincipe	9
b.	R
réactions chimiques	10
2.	F
four rotatif (clinkérisation)	10
a.	P
rincipe	10
b.	R
réactions chimiques	11
3.	R
refroidisseur à clinker	12
IV.	E
tape 4 : Mouture du ciment et expédition	13
1.	S
moulin à clinker	13
2.	B
royage du Ciment	13
3.	C
conditionnement du ciment	13

Chapitre III : Contrôle de qualité au laboratoire14

I.	E
essais chimiques	14
1.	A
analyse par fluorescence de rayon X	14
2.	D
détermination de la perte au feu (PAF)	16
3.	D
détermination de la teneur de la chaux libre	16
4.	D
détermination de la teneur en chlorure	16
5.	D
détermination de la teneur en fluorine	17



II.....	E
Essais physiques et mécaniques	17
1.	F
Inertie	17
2.	E
Essai d'expansion	17
3.	E
Essai de flexion et de compression	18

Partie 2 - Sujet de stage : Amélioration et validation de la méthode d'analyse du fluor par potentiométrie

Chapitre I : La fluorine et son rôle dans la cimenterie	19
I.....	I
Introduction	19
II.....	P
Propriétés de la fluorine	20
III.....	A
Analyse quantitative du fluor par potentiométrie.....	22
1.	I
Introduction.....	22
2.	P
Principe de l'analyse par potentiométrie	22
3.	P
Protocole expérimental.....	25
Chapitre II : Amélioration de l'analyse du fluor par potentiométrie	28
I.....	I
Introduction	28
II.....	E
Étalonnage par des standard à partir du mélange crû	28
1.	P
Préparation des solutions standards.....	28
2.	R
Résultats de l'étalonnage	29
III.....	E
Étalonnage par le fluorure de sodium NaF	30



1.	P
réparation des solutions standards	30
2.	R
résultats de l'étalonnage	31
3.	A
avantages des solutions standards préparées à partir du NaF	32
IV.	R
résultats.....	32
1.	E
étalonnage par des standards préparés à partir des échantillons du mélange crû	33
2.	E
étalonnage par des standards préparés à partir du NaF.....	34
3.	I
interprétation des résultats.....	35
Chapitre III : Validation de la méthode d'analyse du fluor par potentiométrie.....	36
I.	I
Introduction	36
II.	G
Généralités sur la validation des méthodes d'analyses	36
1.	D
Définition de la validation.....	36
2.	N
Méthodes statistiques	37
3.	T
Tests statistiques	37
a.	T
Test des valeurs aberrantes (Test de DIXON)	37
b.	T
Test sur les écarts-types et les variances	38
c.	T
Test d'adéquation à une loi normale (test de Shapiro & Wilk)	39
4.	E
Évaluation des performances statistiques de la méthode	40
a.	L
Vérification de la linéarité de la courbe d'étalonnage	40
b.	L
Vérification de la normalité	40



c.	L
a fidélité	41
d.	L
a justesse	42
III.	R
résultats de la validation	42
1.	E
tude de la linéarité	42
a.	T
est des valeurs aberrantes	43
b.	T
est de la linéarité (tes de Fisher)	43
c.	L
a régression linéaire	46
d.	I
ntervalle de confiance sur la pente et sur l'ordonnée à l'origine	47
2.	L
a normalité	47
3.	V
vérification de la fidélité.....	49
4.	E
valuation de la justesse	51
IV.	I
nterprétation des résultats.....	52
CONCLUSION	53
ANNEXE	
BIBLIOGRAPHIE ET WEBOGRAPHIE	

INTRODUCTION GENERALE

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

Ce perfectionnement est concrétisé par l'utilisation d'outils de production plus performants et par un suivi continu et constant de la qualité des produits fabriqués. Une autre démarche consiste à améliorer la composition du mélange des matières premières.

En effet, l'ajout de minéralisateurs (à faible quantité) dans le mélange des matières premières permet de diminuer la température de clinkérisation (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 à Fès Ras El Ma, était une période précieuse pour découvrir de plus près le procédé de fabrication du ciment.

L'objectif du présent sujet est d'améliorer et de valider la méthode d'analyse du fluor par potentiométrie. Le rapport comprend deux parties chacune constituée de trois chapitres.

❖ Dans la première partie, nous donnerons une présentation générale de Holcim-Maroc et nous rappellerons le procédé de fabrication du ciment ainsi que le contrôle qualité au laboratoire.

❖ La deuxième partie sera consacrée au travail effectué au cours de mon stage qui consiste à réaliser une amélioration et une validation statistique de la méthode d'analyse du fluor au laboratoire contrôle qualité par potentiométrie.



Chapitre I : Holcim-Maroc

I. Historique [1] :

En **1972**, les gouvernements marocain et algérien décident de construire une cimenterie à Oujda, sous le nom de la Cimenterie Maghrébine (CIMA). Son capital social est de 75 millions de dirhams, réparti à égalité entre l'Office pour le Développement Industriel (ODI) et la SNMC, organismes représentant respectivement le Maroc et l'Algérie. Le projet CIMA fut mis en veilleuse et placé sous administration provisoire à cause du retrait algérien de l'opération en 1975.

1976 : L'ODI crée une société nouvelle dénommée Cimenterie de l'Oriental (CIOR) qui reprend les actifs de la CIMA avec pour objectif la réalisation d'une cimenterie dans la région d'Oujda.

1979 : Mise en service de l'usine d'Oujda qui démarre avec une capacité de production de 1,2 millions de tonnes par an.

1990 : Début des travaux pour la réalisation d'une ligne complète de production de clinker à Fès et lancement de l'activité BPE avec l'installation d'une première centrale à béton à Fès.

1993 : Démarrage de l'unité de Fès portant la capacité de production globale à 1,9 million de tonnes par an.

1997 : Installation d'une centrale à béton à Rabat et d'une autre à Casablanca.

2001 : Certification ISO 9 001 et ISO 14 001 de la cimenterie de Fès.

2004 : Extension de la cimenterie de Fès.

2007 : Démarrage de la cimenterie de Settat et de la plateforme de prétraitement de déchets Ecoval.

2008 : Lancement du projet de doublement de capacité de production de l'usine de Fès.

2010 : Lancement du projet de doublement de la capacité de production clinker de la cimenterie de Fès.



2012 : Doublement de la capacité de production clinker de l'usine de Fès.

II. Fiche technique de Holcim-Maroc [2] :

Informations sur la société

Raison sociale	HOLCIM (Maroc)
Siège social	Avenue Annakhil Hay Riad BP: 2298 - Rabat
Secteur d'activité	Bâtiment et Matériaux de Construction
Date de constitution	01/01/1976
Date d'introduction	21/12/1993

Informations financières

Exercice	2012
Capital actuel	421 000 000,00 DH
Chiffre d'Affaires	2 003 049 257,35 DH
Nombre d'actions	4 210 000
Résultat Net	422 276 146,34 DH
Valeur nominale	100
Date d'AGO	24/04/2013

Principaux actionnaires au 25/05/2012

HOLCIBEL SA	51,00 %
DIVERS ACTIONNAIRES	35,22 %
BANQUE ISLAMIQUE POUR LE DEVELOPPEMENT	13,78 %
TOTAL	100,00 %

III. Présentation de Holcim Ras El Ma à Fès :

La cimenterie de Ras El Ma a été mise en service en 1993. Située à 25 Km au sud de Fès, elle s'étend sur 230 hectares et produit 3 types de ciment : le CPJ 35, CPJ 45, CPJ 55. L'usine est



construite selon des technologies récentes dans le domaine du ciment, et a enregistré d'excellentes performances depuis son ouverture notamment en matière de consommation calorifique et productivité.

En 2012, la cimenterie de Ras El Ma a démarré son projet de doublement de la capacité de production du clinker qui est passé de 1 400 à 2 800 tonnes par jour.

Le site bénéficie de plusieurs avantages :

- L'alimentation en eau et en électricité.
- La disponibilité des matières premières en quantité et en qualité.
- La proximité de la ville de Fès et la facilité d'accessibilité.

Le facteur humain est très important dans la mise en marche de l'usine et son développement. C'est l'homme qui fait la différence avec sa manière de gérer, d'innover, de participer... et à travers ces différents services que la cimenterie répond aux attentes du client en terme de qualité et du service.

L'organigramme ci-dessous résume la voie hiérarchique de la société,

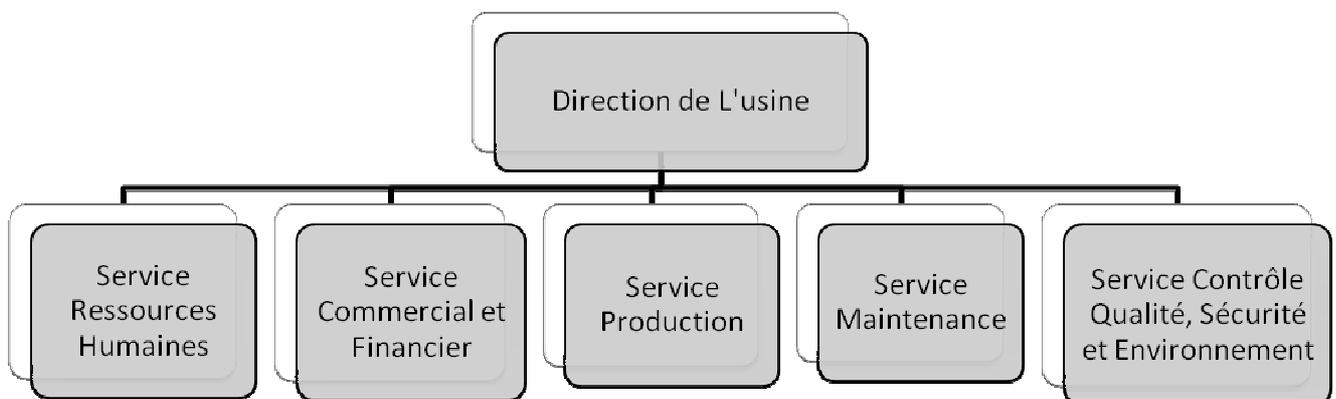


Figure 1 : Organigramme de Holcim (Maroc) cimenterie de Fès Ras El Ma

La société commercialise un produit semi-fini (clinker) et une gamme de ciment adaptée :

✓ **CPA 55** : ciment portland sans ajouts. Il durcit en contact avec l'eau. C'est d'ailleurs ce type qui fût utilisé lors de la construction de la mosquée HASSAN II au bord de la mer.



✓ **CPJ 45** : c'est du ciment supportant 45 MPa. Il est utilisé dans les grands travaux de masse et le béton armé.

✓ **CPJ 35** : c'est un ciment portland composé dont les principaux constituants sont le clinker, du filler et du gypse. Il est utilisable dans le domaine routier pour la stabilisation des sols et des couches de chaussées.

Chapitre II : Procédé de fabrication du ciment à Holcim de Fès

Le ciment est un liant hydraulique sous forme de poudre minérale finement moulue gâchée avec de l'eau, forme une pâte qui fut prise et durcit par suite des réactions et processus d'hydratation et qui, après durcissement, conserve sa résistance et sa stabilité même sous l'eau.

La fabrication de ciment à HOLCIM REM à Fès utilise **le procédé par la voie sèche** car il est le plus économique en énergie. Ce procédé se réduit schématiquement aux quatre opérations suivantes:

- Préparation des matières premières.
- Homogénéisation et broyage du cru.
- Production du Clinker (cuisson).
- Mouture du ciment et expédition.

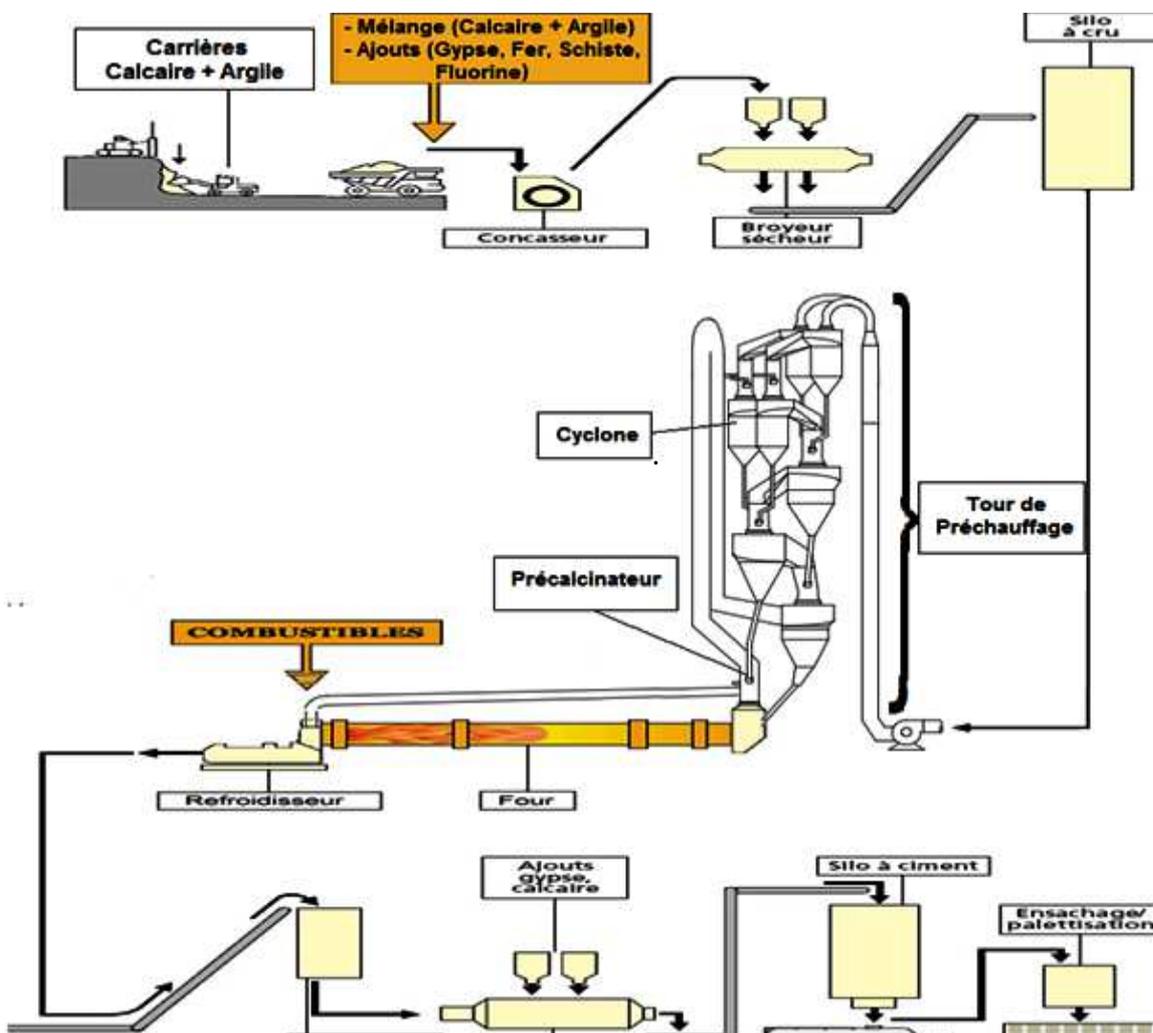


Figure 2 : Procédé de fabrication du ciment à Holcim REM à Fès

I. Etape 1 : Préparation des matières premières :

1. Carrière (Extraction) :

La carrière [2] en cimenterie constitue la source en matières premières lesquelles subiront des transformations pour fabriquer le produit ciment. Les matières premières doivent contenir certains composés chimiques (Carbonate de calcium, oxyde de fer, Alumine et silice) et sont généralement des calcaires et des argiles. Elles sont extraites au niveau de la carrière sous forme de blocs de dimensions très variées (~ 1,3 m).



de Calcaire située à proximité du concasseur principal.



Figure 4 : Extraction des matières premières

Le gisement de calcaire qui se trouve à 50 m du concasseur est exploité à raison d'un seul gradin de 15 m de hauteur. L'exploitation se fait par abattage à l'explosif et par ripage au bulldozer.

Le gisement de l'argile se situe à 7km de l'usine, son exploitation est sous-traitée depuis 1981. Le reste des matières premières est soit pris depuis des sources de la région soit importé depuis l'étranger selon le besoin.

2. Concassage :

L'atelier de concassage [2] 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 demi-dures.

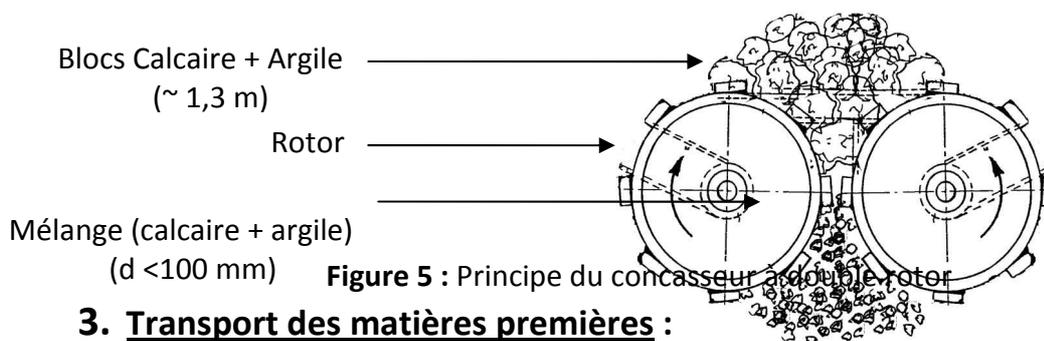


Toutes les matières premières et les ajouts (à part les cendres volantes) sont concassés séparément pour assurer les stocks nécessaires à la marche du broyeur cru et des broyeurs à ciment. La marche du concasseur est entièrement automatisée, lui conférant un fonctionnement optimum et très sécurisé.

Les blocs du calcaire et d'argile sont concassés en même temps (préhomogénéisation) pour donner un mélange qui est la matière principale de la fabrication du ciment avec des proportions bien déterminés (78% de calcaire et 22% d'argile). Cette répartition est contrôlée par un PGNAA (analyse instantané par activation neutronique). Ce dernier donne des informations importantes sur la composition chimique du mélange et sur les proportions de chaque composé chimique. Ces données vont être interprétées par la suite dans la salle de contrôle.

Le concasseur de **débit 1500t/h** peut concasser des blocs de dimensions maximales de 1.3m. La granulométrie des produits à la sortie du concasseur est à 99% inférieure à 100mm.

Le dépoussiérage de l'atelier de concassage est assuré par un filtre à manches qui permet la récupération des matières très fines pour les remettre dans le circuit. Ceci permet à la fois un gain en productivité et une réduction des nuisances engendrées par les poussières aussi bien pour l'installation que pour le personnel.



3. Transport des matières premières :

Le transport et la manutention des matières premières sont assurés par des engins mécaniques (pelles mécaniques, chenilles, camions, bennes, ...) et des équipements de manutention. Les engins mécaniques sont utilisés lors des phases d'extraction et d'alimentation du concasseur et pour le transport des ajouts. Les équipements de manutention (bandes,



aéroglisteurs, élévateurs, ...) sont utilisés après l'opération de concassage pour transporter les différentes matières entre les installations de l'usine.

II. Etape 2 : Homogénéisation et broyage du cru :

1. Préhomogénéisation :

Le mélange (calcaire + argile), le calcaire pur, le schiste, le minerai de fer et le gypse concassé alimentent une « sauterelle » située juste à la sortie du concasseur par un transporteur à courroie permettant ainsi de les stocker séparément dans des trémies.

La préhomogénéisation des matières premières est une opération qui consiste à assurer une composition chimique régulière du mélange des matières premières. Des échantillons du mélange sont prélevés lors de la constitution des tas dans une station d'échantillonnage. Ces échantillons sont analysés au niveau du laboratoire de l'usine. Les résultats de ces analyses permettent de définir les corrections nécessaires à apporter au mélange des matières premières. Ce mélange est dénommé le **cru**.

2. Broyage du cru :

Le broyage du cru [2] est une opération qui consiste à préparer un mélange homogène avec une bonne répartition granulométrique pour assurer les meilleures conditions de cuisson de la farine.

Il consiste à introduire le cru dans un broyeur pour subir des actions mécaniques afin d'obtenir la farine (une poudre fine de dimension comprise entre 100 μ m et 200 μ m) est stockée dans un silo d'homogénéisation. Le broyage et le séchage des matières premières se font dans un broyeur vertical à deux paires de galets avec séparateur de troisième génération 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

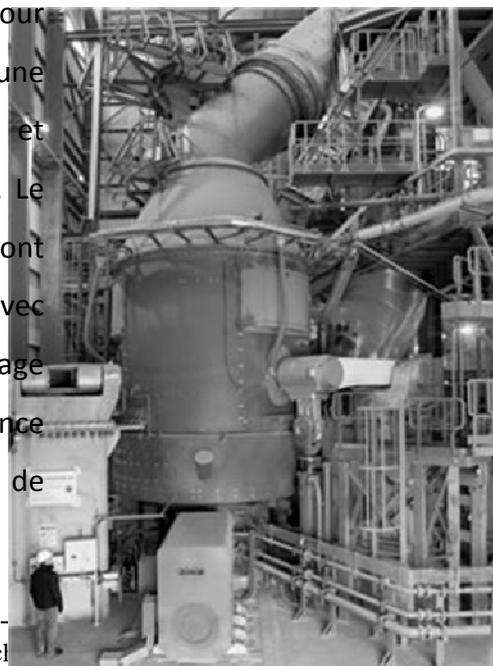


Figure 6 : Broyeur à galet pour le cru



besoin. La farine obtenue est stockée dans un silo pour être ensuite introduite dans le four.

3. Dépoussiérage :

Le transport de la farine du cru par des aéroglossières risque de générer des poussières. Le système de dépoussiérage consiste à éliminer les émissions des poussières par l'utilisation de filtres à manches ou d'électrofiltres pour une meilleure protection de l'environnement. A noter que le dépoussiérage n'est pas une opération spécifique à la farine, d'autres ateliers (le broyage du ciment par exemple) comportent des systèmes de dépoussiérage.

4. Homogénéisation :

La farine produite est récupérée dans des transporteurs à chaînes, 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 aéroglossières. 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.

III. Etape 3 : Production du Clinker (cuisson) :

La cuisson s'effectue selon le procédé 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 tr/min.

1. Préchauffage :

a- Principe :

Le préchauffage permet essentiellement de préparer la farine du point



Figure 7 : Tour de préchauffage avec un précalcinateur



de vue chimique et thermique. Cette préparation consiste à sécher, déshydrater et décarbonater partiellement la matière crue en réutilisant une partie de l'énergie calorifique évacuée par les gaz du four. Quelque soient les technologies utilisées (préchauffeurs à cyclones, grilles Lepol...), les préchauffeurs améliorent donc le rendement thermique global de l'installation de cuisson.

La température dans le sommet de la tour peut atteindre 300°C, et au niveau de la chambre de mélange la température est d'une moyenne de 1000°C.

b- Réactions chimiques :

Pendant la précalcination, différentes réactions chimiques se déroulent suivant l'intervalle de température :

Zone (Tours de préchauffage)	Domaine de température	Type de Réaction
Etage supérieur de la tour	200 – 300°C	Perte de H ₂ O physiquement absorbée
Etages intermédiaires	400 – 500 °C	Décarbonation : $\text{MgCO}_3 \longrightarrow \text{MgO} + \text{CO}_2$ $\text{CaCO}_3 \longrightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$
Etages inférieurs	> 500°C	Changement dans les structures silicatées
Etages intermédiaires et inférieurs	400 – 950°C	Perte de H ₂ O structurelle des minéraux argileux et décomposition de ces derniers

Tableau 1 : les réactions chimiques qui se déroulent dans la partie de préchauffage selon l'intervalle de température

2. Four rotatif (Clinkérisation) :

a- Principe :

Les systèmes des fours sont conçus en cimenterie pour répondre aux exigences chimiques du procédé durant lequel la matière crue est transformée en clinker. Le four rotatif est un cylindre en acier reposant sur des stations de roulement, il est garni intérieurement par des produits réfractaires. Durant la cuisson, le four rotatif est animé d'un mouvement de rotation. La disposition en pente du four (3%) permet le mouvement de la matière première qui est injectée de l'autre extrémité par rapport à la flamme de chauffe.

Durant ce déplacement, la matière se transforme par cuisson tout en avançant de son état initial jusqu'à ce qu'elle devienne «clinkérisée» à la température de 1450 °C.

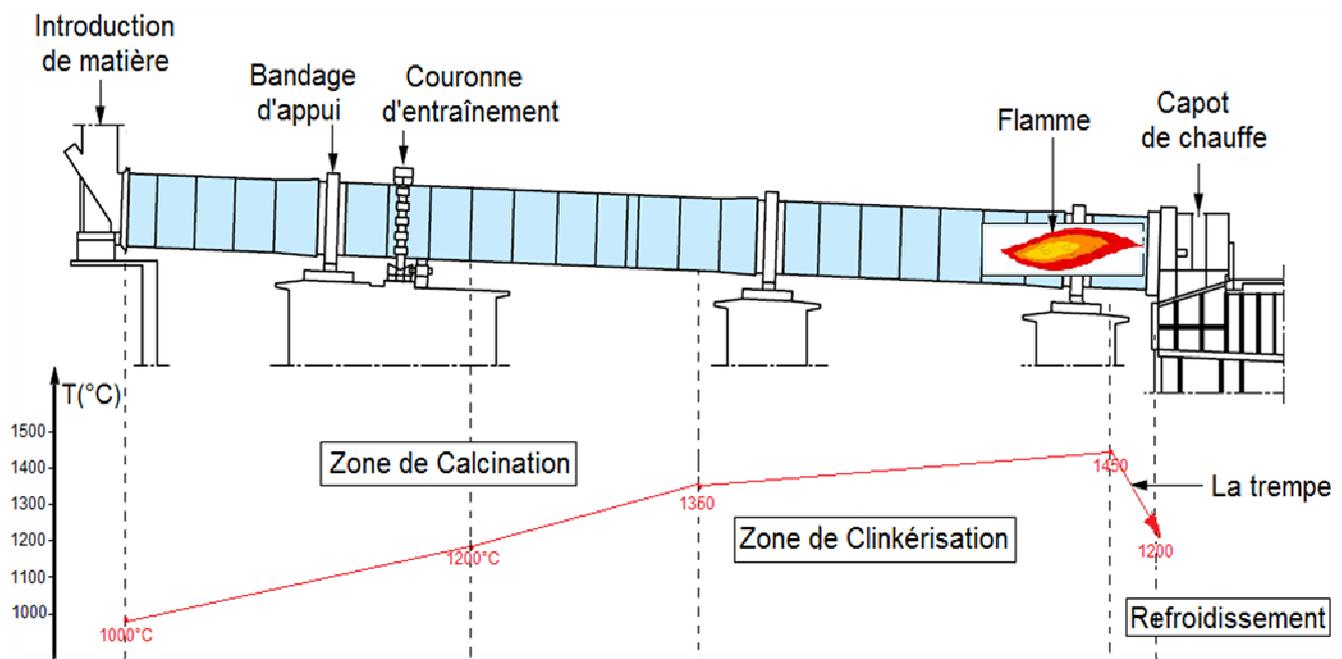


Figure 8 : Four Rotatif

b- Réactions chimiques :

Pendant la cuisson de la matière dans le four rotatif, il y a différentes réactions chimiques suivant l'intervalle de température :

Zone (Four rotatif)	Domaine de température	Type de Réaction
Zone de calcination	1000 – 1300°C	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Formation des Ferro-Aluminates : $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3 + 4\text{CaO} \longrightarrow \text{C}_4\text{AF}$ ▪ Formation des Aluminates : $\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{CaO} \longrightarrow \text{C}_3\text{A}$ ▪ Formation des silicates bicalciques $\text{SiO}_2 + 2\text{CaO} \longrightarrow \text{C}_2\text{S}$
Zone de calcination	1250 – 1300 °C	Apparition de la phase liquide
Zone de Calcination	A partir de 1308°C	Formation du liquide eutectique
Zone de Calcination / Zone de Clinkérisation	1300 – 1450 °C	Formation de silicates tricalciques $\text{C}_2\text{S} + \text{CaO} \longrightarrow \text{C}_3\text{S}$

Tableau 2 : les réactions chimiques qui se déroulent dans le four.

3. Refroidisseur à clinker :

Le refroidissement du clinker se fait à l'aide de huit ventilateurs latéraux, dans un refroidisseur de type IKN à deux grilles équipé d'un concasseur à rouleaux.

Le rôle des refroidisseurs consiste à garantir la trempe du clinker pour avoir une structure minéralogique et des dimensions de cristaux favorables. Les refroidisseurs permettent aussi de baisser la température du clinker pour faciliter la manutention et le stockage.

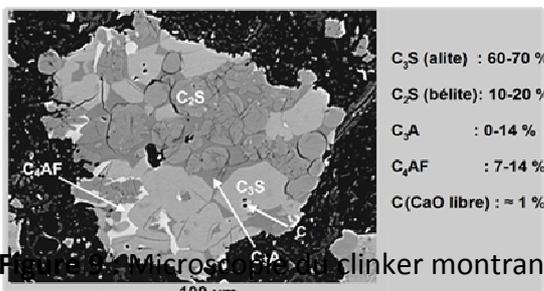


Figure 9 : Micrographie de clinker montrant ses quatre phases cristallines principales

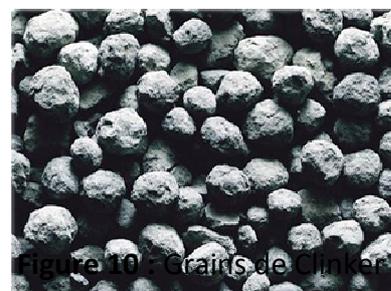


Figure 10 : Grains de clinker

Minéraux	Formule chimique	Symbole	Rôle
Silicates tricalciques	$3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	C_3S	Résistance initiale
Silicates bicalciques	$2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	C_2S	Résistance à long Terme
Aluminates Tricalciques	$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	C_3A	Prise rapide
Alumino-ferrites Tétracalciques	$4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$	C_4AF	Sans effet sur la résistance du ciment

Tableau 3 : Rôle des composants du clinker sur le ciment

L'air chaud de la première grille est utilisé dans le four pour la combustion du coke de pétrole et une autre partie est transmise au précalcinateur pour la combustion des AFR ou du coke de pétrole. Une partie des gaz de la deuxième grille est utilisée pour le séchage dans le broyeur crû et dans le broyeur combustible. Le reste des gaz est refroidi dans un échangeur air-air, dépoussiéré dans un filtre à manches puis évacué dans l'atmosphère par la cheminée.

Dans le refroidisseur :

- Entre 1450 – 1200 °C : Prérefroidissement ou la trempe.
- Entre 1200 – 300 °C : Refroidissement.

IV. Etape 4 : Mouture du ciment et expédition :

1. Silos à clinker :

Le clinker issu du four est stocké dans un silo en béton de 45000 tonnes, équipé de quatre casques d'extraction et d'un transporteur à godets et à chaînes.

Le stockage du clinker d'une part, confère à l'atelier de broyage ciment une autonomie de marche en cas d'arrêt intempestif du four et d'autre part, prémunisse le clinker d'une dégradation physicochimique que causerait un stockage prolongé à l'air libre.



Figure 11 : Silos de stockage du Clinker



2. Broyage du Ciment [4] :

Après refroidissement, le clinker se présente sous forme de nodules gris foncés d'environ 2 cm de diamètre. Pour la fabrication du ciment, le clinker est broyé dans un **broyeur horizontal à boulets de débit 25 t/h** équipé d'un séparateur dynamique, et dans un **broyeur vertical de débit 115t/h**.

Selon la qualité de ciment souhaitée et en conformité avec les normes marocaines, on peut ajouter dans des proportions bien définies des matières d'addition telles que le **gypse** qui est un régulateur de prise, le **calcaire**, la **pouzzolane**, et les **cendres volantes**.

Le ciment produit est acheminé au moyen des élévateurs à bandes et à godets puis stocké dans des silos en béton. Ces silos alimentent par la suite le système d'expédition du ciment en vrac et des ateliers d'ensachage.

3. Conditionnement du ciment :

Le ciment est transféré par voies pneumatique et mécanique vers des silos de stockage de plusieurs milliers de tonnes. L'atelier d'ensachage et de distribution du ciment de l'usine de Fès-Ras El Ma est conçu pour la livraison des différents types de ciments, en sac ou en vrac sur camions ou wagons. Il comporte trois ensacheuses rotatives : une d'une capacité de 90t/h et deux autres d'une capacité de 120t/h.

Chapitre III : Contrôle de qualité au laboratoire

Afin de se conformer aux exigences croissantes de ses clients en terme de qualité et de régularité, Holcim procède de façon régulière au contrôle des différents paramètres tout au long du processus de fabrication et sur le stock de ciment. Les produits finis sont soumis à différents essais physico-chimiques pour vérifier leur conformité par rapport aux normes Marocaines.

Le contrôle s'effectue, 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'expédition. Les résultats des



contrôles sont utilisés pour la correction des consignes des doseurs et qui sont rectifiées automatiquement depuis la salle de contrôle.

Ces contrôles permettent de vérifier que les consignes de fabrication sont respectées et constituent une auto-évaluation pour le laboratoire qui lui permet d'y construire une réelle capacité de réaction et d'anticipation, afin de rester conforme aux standards en vigueur à savoir la Norme Marocain 10.1.005 et NM 10.1.004, et que le produit fabriqué est conforme à la qualité recherchée.

I- Essais chimiques :

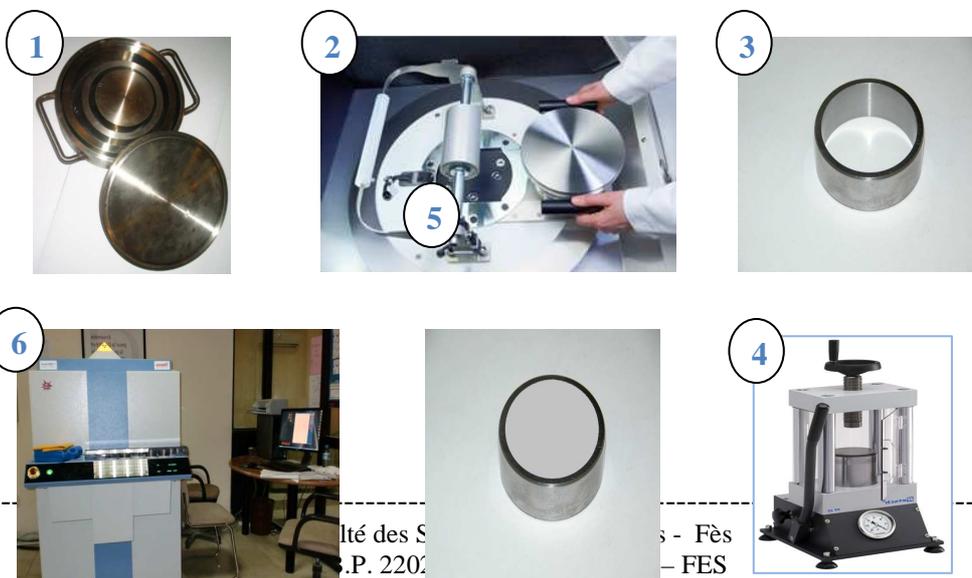
1. Analyse par fluorescence à rayons X :

C'est une technologie moderne qui facilite la tâche d'exploitation de plusieurs résultats. Le principe de cette analyse consiste à surbroyer l'échantillon à analyser dans un surbroyeur pour l'amener à une granulométrie ultime des différents grains.

Par la suite on met presque 15 g dans une presse à pastille pour former ainsi une pastille qui va être par la suite en contact avec les rayons X dans un analyseur par fluorescence.

Les résultats sont traités automatiquement par l'ordinateur qui nous affiche le pourcentage de chaque constituant. Ces résultats sont utilisés pour la correction des consignes des doseurs qui sont rectifiées automatiquement par la salle de contrôle et pour suivre la conformité du produit dans tous le procédé.

Domaine d'application : Matière première, Crû, farine chaude, Clinker et Ciment.





- 1) L'échantillon à analyser est introduit dans le bol en carbure de tungstène et on met deux gouttes de Triéthanolamine pour éviter le colmatage de la matière dans le bol et faciliter le compactage de la pastille.
- 2) Ensuite l'assiette est introduite dans un surbroyeur pendant 3 minutes pour obtenir des particules très fines.
- 3) La figure représente le moule de la pastille.
- 4) Après broyage, l'échantillon est introduit dans un moule en acier chromé et le produit à analyser dans une presse à pastiller.
- 5) Récupération de la pastille.
- 6) Analyse de la pastille par le spectromètre à fluorescence X, les résultats sont affichés dans un ordinateur lié à l'analyseur.

Figure 12 : Préparation et analyse des pastilles par fluorescence à rayons X

A l'échelle industrielle, les techniciens se basent sur certaines formules pour contrôler le procédé et faire les corrections convenables. Ces formules sont :

✘ **Facteur de saturation en chaux : FSC**

En général : $96 < FSC < 98$.

$$FSC = \frac{CaO \times 100\%}{2,8 SiO_2 + 1,18 Al_2O_3 + 0,65 Fe_2O_3}$$

✘ **Module silicique : MS**

En général : $2,4 < MS < 2,6$

$$MS = \frac{SiO_2}{Al_2O_3 + Fe_2O_3} = \frac{S}{A + F}$$

✘ **Module Alumino-ferrique : MAF**

En général : $1,8 < MAF (MA) < 1,9$

$$MA = \frac{Al_2O_3}{Fe_2O_3} = \frac{A}{F}$$

2. Détermination de la perte au feu (PAF) :

La perte au feu est réalisée dans un four à moufle à 1000°C pour une durée minimale de 20 minutes, elle permet de déterminer le taux de constituants qui se volatilisent à 1000°C (essentiellement CO₂ et H₂O). Le calcul du **PAF** se traduit dans l'équation suivante :





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

Figure 13 : Four à moufle

Avec: m_t : la masse du creuset en platine vide.

m : la masse de l'échantillon mesurée.

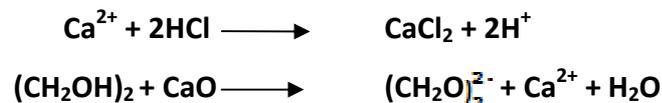
m_f : la masse finale de l'échantillon + la masse du creuset.

NB : Cette perte au feu est appliquée pour les matières premières, la farine, le clinker et le ciment.

3. Détermination de la teneur de la chaux libre :

Cette analyse est effectuée seulement sur le clinker. La présence de la chaux non combinée indique que les réactions de combinaison n'ont pas un rendement de 100%. Ce rendement de la réaction de combinaison est due à un problème lié à la cuisson.

L'extraction de la chaux libre est réalisée par le glycol éthylénique suivi par un dosage par acidimétrie, Les principales réactions sont :



On utilise un analyseur automatique de chaux libre qui fournit d'une façon continue ou déclenchée des résultats d'analyse de la chaux libre (CaO) par conductivité d'une solution de clinker broyé dans du glycol. Cet analyseur est doté d'un automate programmable qui gère cette analyse.

4. Détermination de la teneur en Chlorure :

La teneur en chlorure est réalisée par un titrateur. Le principe de cet appareil repose sur le dosage potentiométrique sur un échantillon de la farine.

Le Titrage se fait par une électrode d'argent et une solution de nitrate d'argent (Ag^+ , NO_3^-) servant à précipiter les chlorures sous forme de chlorure d'argent selon la réaction :



5. Détermination de la teneur en fluorure :

Pour déterminer la teneur en fluor dans un échantillon (crû, ciment et clinker), on utilise un potentiomètre, Il faut que l'analyte soit sous forme d'ions dans la solution.

En général : Dans le mélange crû : $0,16 < \% F^- < 0,18$

Dans le clinker : $0,21 < \% F^- < 0,23$

D'ailleurs cette méthode d'analyse a été optimisée et validée dans le chapitre qui suit.

IV. Essais physiques et mécaniques :

1. Finesse :

L'objectif est de déterminer la granulométrie des échantillons à l'aide d'un courant d'air. Une différence de pression est créée entre les deux niveaux du tamis. Le passant à travers le tamis est entraîné par le courant d'air et les grains dont les dimensions sont supérieures aux mailles du tamis constituent donc les refus.



Figure 14 : Tamiseur

L'essai de la finesse permet de contrôler l'homogénéisation de l'échantillon et de contrôler aussi le bon fonctionnement des broyeurs et des séparateurs. Plus la finesse de la farine crûe et du ciment est élevée plus la consommation d'énergie au niveau du broyage est élevée.

$$\% \text{ Taux de refus} = \frac{m_2}{m_1} \times 100$$

m_1 : poids pesé avant tamisage, m_2 : poids pesé après tamisage.

2. Essai d'expansion :

Les essais d'expansion sont exécutés au moyen du moule de Le Chatelier permettant la mesure de la déformation de l'échantillon.

Ces essais permettent de s'assurer que le ciment ne contient



pas des substances susceptibles de provoquer une expansion dangereuse au cours du temps tels que la chaux libre.

La réaction d'hydratation est accélérée par un traitement thermique de la pâte afin de constater l'expansion éventuelle du ciment dans un délai très court. Les aiguilles de Le Chatelier sont utilisées pour mesurer l'expansion. La différence d'ouverture des aiguilles avant et après cuisson doit rester inférieure à 10 mm.

3.

Essa

is de flexion et de compression :

Les essais de flexion et de compression permettent de déterminer la résistance du ciment. Pour cela, des éprouvettes de ciment sont préparées dans les conditions ci-dessous :

➤ **Malaxage** : Dans un récipient du malaxeur, on mélange 450 g du ciment avec 225 ml d'eau et 1350 g de sable normalisé.

Après remplissage des moules, on les conserve à une température de 20°C pendant 24 heures. On les démoule puis on les conserve à nouveau dans l'eau pendant 2 jours, 7 jours ou 28 jours selon la période voulue.

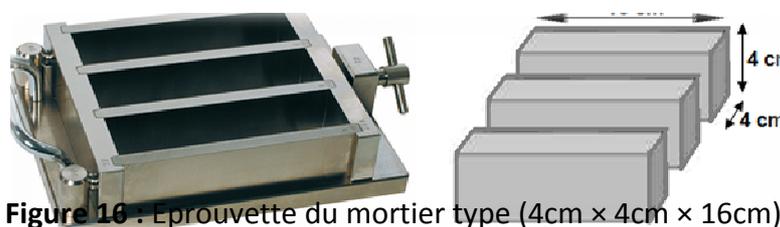


Figure 16 : Eprouvette du mortier type (4cm x 4cm x 16cm)

➤ **Flexion** : La flexion permet de déterminer la contrainte de traction par flexion. La rupture est effectuée à l'aide d'un appareil à presse muni d'un dispositif qui casse l'éprouvette en



affichant la pression supportée en Megapascal.

☛ **Compression** : Chaque demi éprouvette passe en compression sur faces latérales, entre deux plaques de métal dur. Enfin, l'appareil à presse indique la pression limite à laquelle l'éprouvette a résisté.

Chapitre I : La fluorine, ses propriétés et son analyse :

I. 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** 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 depuis **Décembre 2009** dans la cimenterie de Fès REM.

Dès le 15^{ème} siècle, les fluorures (comme la fluorine CaF_2 , la cryolite Na_3AlF_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 les deux points suivants :

- En présence de la fluorine, l'anion F^- entre en interaction avec les ions de la surface des solides et la déforme. Cette surface maintenue à un état énergétique élevé aboutit à la polarisation, la déformation et le réarrangement des atomes, ce qui augmente l'activité de ces solides soit pour former des nouvelles phases, soit pour provoquer sa fusion.



En présence de la fluorine, la silice et le carbonate de calcium réagissent pour former la **spurrite** $2[2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2] \cdot \text{CaCO}_3$, qui favorise la transition entre C_2S (silicate bicalcique ou Bélite) et C_3S (silicate tricalcique ou Alite) à des températures inférieures à la normale.

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

- Accélération de la décomposition du CaCO_3 .
- Accélération des réactions à l'état solide.
- 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.

II. Propriétés de la fluorine :

La fluorine **[5]** CaF_2 , du latin « fluere » signifie « couler ». Son nom fait allusion à sa fréquente utilisation comme fondant en métallurgie. Elle abaisse le point de fusion de divers minerais et les rend plus fluides. Elle est réactive aux rayons ultraviolets, son nom a donné le terme "fluorescent".

Au cours des siècles, la fluorine a reçu une incroyable diversité de noms tels que Fluor mineralis, Glas-Spat, Spatum vitreum, Calx Fluorata, spath fusible, spath vitreux, Fluor Spar, spath-fluor.

La fluorine 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, l'euporium... dans le minéral.

C'est le principal minéral 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 et des industries sidérurgiques.

Les cristaux peuvent présenter des dimensions impressionnantes. Le plus grand cristal a été découvert au Nouveau Mexique (États-Unis) : **Figure 17** : Différents types de la fluorine ;
sc tonnes.

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
- ✓ Trait : blanc
- ✓ Éclat : vitreux

✦ **Propriétés optiques :**

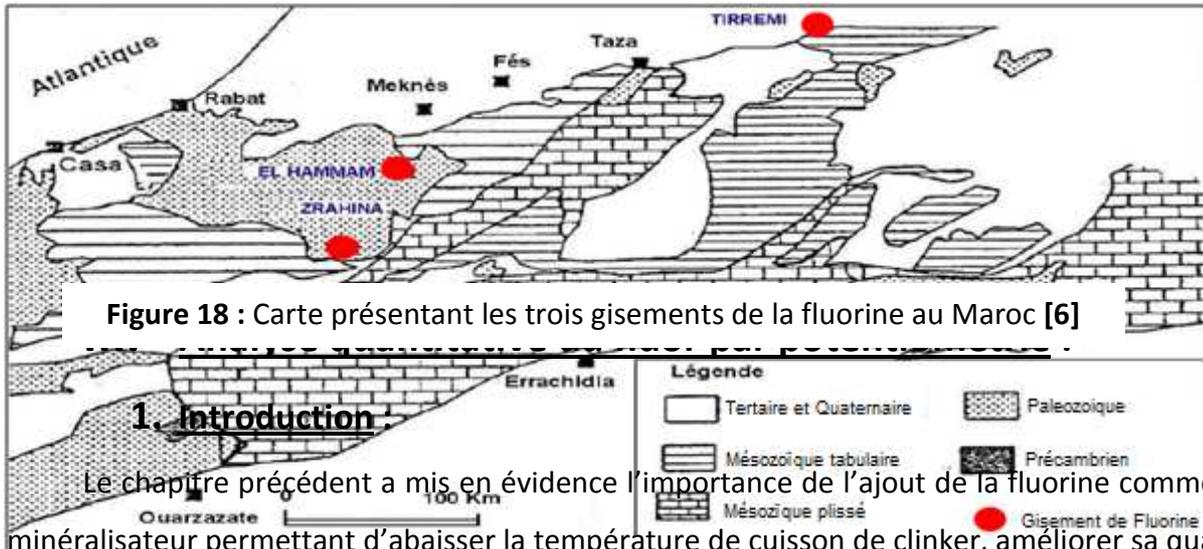
- ✓ Indice de réfraction : $n=1,433-1,435$
- ✓ Fluorescence ultraviolet : oui
- ✓ Transparence : transparent à translucide

✦ **Propriétés chimiques :**

- ✓ Densité : 3,18
- ✓ Température de fusion : $1403 \text{ }^\circ\text{C}$

- ✓ Solubilité : soluble dans HCl + borate ou $AlCl_3$ pour complexer les ions F^- , dans H_2SO_4 concentré chaud, insoluble dans l'eau.

La fluorine est fort répandue en Chine, Mexique, France, Maroc, Angleterre...



1. Introduction

Le chapitre précédent a mis en évidence l'importance de l'ajout de la fluorine comme agent minéralisateur permettant d'abaisser 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 contrôle de qualité de la cimenterie Holcim Maroc de Fès REM est équipé d'un ionomètre /pH-mètre destiné à l'analyse de la fluorine. À l'aide de cet appareil on peut mesurer 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). Le principe revient à créer une pile dans laquelle l'analyte (ce qu'on cherche à déterminer) intervient de façon que la différence de potentiel obtenue soit en relation avec sa concentration.

2. Principe de l'analyse par 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 [7] : une électrode Ag/AgCl (un fil d'Ag recouvert d'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 ont tendance à migrer à travers ce pont, il en résulte un faible potentiel de jonction E_j que l'on diminue en choisissant comme pont salin une solution saturée de KCl.

✦ L'électrode ionique sélective (EIS) [7] : encore appelée électrode de travail ou indicatrice comportant une électrode de référence interne (ERI) baignant dans une solution de l'analyte (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.



Figure 19 : Electrode ionique sélective (EIS) aux ions fluorures avec une membrane en LaF_3



Figure 20 : électrode de référence

Remarque : 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 :

- L'ajout d'une concentration constante d'un électrolyte inerte TISAB.
- La dilution des solutions standards et des échantillons de mesure.

La chaîne de mesure ainsi réalisée est donc la suivante :

ERI / membrane d'EIS / sol. Échantillon / Jonction / Electrode de référence externe



- La différence de potentiel (ddp) entre l'électrode de référence interne et la paroi interne de la membrane de l'EIS est une constante fixée par construction (nature de l'électrode de référence et solution d'analyte de référence d'activité $a_{i,\text{référence}}$). En revanche, la ddp qui apparaît entre la paroi externe de la membrane et la solution échantillon (E_{memb}) dépend de l'activité de l'analyte ($a_{i,\text{solution}}$), ce que traduit la relation suivante dérivée de l'équation Nernst :

$$E_{\text{memb.}} = 2.303 \frac{RT}{zF} \log \frac{a_{i,\text{solution}}}{a_{i,\text{référence}}}$$

- La ddp mesurée E_{cellule} entre les deux bornes de la chaîne de mesure est donc :

$$E_{\text{cellule}} = E_{\text{ERI}} + E_{\text{memb.}} - E_{\text{ERE}} + E_j$$

- Les deux termes E_{ERI} et E_{ERE} sont indépendants de la concentration en analyte i à doser. Au cours d'un dosage, ils n'y a pas de raisons de varier. Il en résulte que le potentiel de la cellule dépend de celui de la membrane (à l'approximation près de E_j).

Finalement la différence de potentiel mesurée est reliée à l'activité a_i de l'espèce ionique i à doser dans la solution échantillon par :

$$E_{\text{cellule}} = E' + 2.303 \frac{RT}{zF} \log a_{i,\text{solution}}$$

E' : potentiel standard de la chaîne de mesure utilisée, tient compte de tous les autres potentiels.

R : la constante des gaz parfaits ($8,31439 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\text{K}^{-1}$)

F : la constante de Faraday ($96\,485 \text{ C}$).

T : la température (20°C ou 293°K).

z : la charge de l'ion i analysé (y compris le signe + ou -) dont l'activité est a_i .

- L'activité a_i d'un ion i est reliée à sa concentration c_i par la relation $a_i = \gamma_i \cdot c_i$, dans laquelle γ_i est le coefficient d'activité, qui dépend de la force ionique totale I , c'est-à-dire de la quantité et de la charge de l'ensemble des ions présents dans le milieu.

Ainsi, pour l'ion i , de charge z , l'expression précédente devient :

$$E_{\text{cellule}} = E' + 2.303 \frac{RT}{zF} \log \gamma_i c_i$$



• Dans le cas de solutions diluées, la loi de **Debye-Hückel** : $\log \gamma_i = -\frac{1}{2} z_i^2 \sqrt{I}$ montre que, pour une valeur donnée de I , γ_i est constant. C'est pourquoi on ajoute aux solutions de la gamme étalon et aux solutions échantillons, une même quantité d'un électrolyte inerte, dit « électrolyte support » afin d'apporter un excès important d'ions indifférents, ce qui stabilise la force ionique à une même valeur. C'est le **TISAB (pour Total Ionic Strength Adjustment Buffer)** qui rend donc **négligeable les variations de γ_i** . Dans ces conditions, la différence de potentiel mesurée ne dépend que de la concentration en ions à analyser et la relation précédente devient :

$$E_{\text{cellule}} = E'' + 2.303 \frac{RT}{zF} \log c_i$$

Avec $2,303 \frac{RT}{zF}$: Pente théorique qui est égale à $-58,148 \text{ mV}$ dans les conditions du laboratoire Holcim de Fès ($z = -1$ charge d'ion fluorure et $T = 293 \text{ K}$).

3. Protocole expérimental :

- ✘ Dans un creuset en Nickel, on pèse :
 - 0.5g d'échantillon à analyser (mélange crû).
 - 4g d'Hydroxyde de sodium NaOH.



Figure 21 : Echantillon de Cru

On fait réagir NaOH car on sait qu'il est capable de transformer la fluorine CaF_2 (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 (10 minutes).



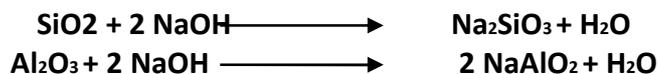
Figure 22 : Creuset en Ni dans le four de 500°C

L'attaque à 500°C permet de transformer la silice SiO_2 en silicate de sodium Na_2SiO_3 , et l'alumine Al_2O_3 en aluminat de





sodium NaAlO_2 selon les deux réactions suivantes :



✘ 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).

Figure 23 : Attaque du creuset par un chalumeau

L'attaque par le chalumeau a pour but de compléter la formation du NaF à partir de la fluorine.



✘ Laisser le creuset refroidir pendant environ deux minutes.

Figure 24 : Creuset refroidi après l'attaque par chalumeau

✘ On trempe le creuset refroidi dans un bêcher contenant environ 100mL d'acide citrique 1.5M, placé sur une plaque chauffante à une température de 80°C. 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.



Figure 25 : Dissolution de la masse calcinée dans l'acide.

L'attaque par l'acide 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, et le plus important c'est qu'il reste des ions F^- en solution.





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 effectuer le titrage des ions fluorures F^- contenus dans la fiole, on procède comme suit :

Dans un bêcher, on mélange :

- 10mL d'eau distillée
- 10mL de solution **TISAB**
- 10mL de la solution renfermée dans la fiole de 250mL

✘ L'ionomètre équipé d'une électrode spécifique aux anions F^- donne la concentration des ions fluorures dans le mélange précédemment décrit.

Figure 26 : Fiole de 250 ml contenant NaF et d'autres substances

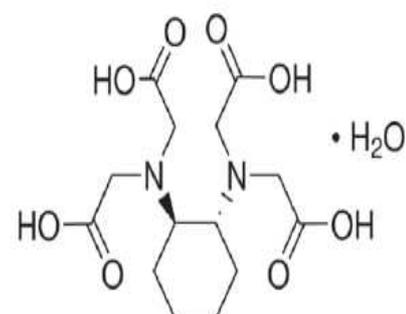


Figure 27 : Ionomètre/pH- mètre de la marque METROHM

Préparation d'un volume de 1L du tampon TISAB :

Verser 500 ml d'eau distillée dans une fiole d'un litre. Ajouter 57mL d'acide acétique glacial, 58 g de chlorure de sodium et 4 g de CDTA (cyclohexane diamine tetraacetic acid). Agiter le contenu pour dissoudre. Placer la fiole dans un bain d'eau et ajouter délicatement suffisamment de NaOH (5 mol.l^{-1}) pour ajuster le pH à 5,5. Compléter jusqu'au trait de la fiole jaugée avec l'eau distillée.

Le pH de la solution tampon 5.5 permet d'éviter la complexation des ions fluorures avec H^+ et surtout pour éviter l'interférence avec l'ion hydroxyde OH^- . L'ajout d'un même excès d'électrolyte inerte **TISAB** possédant une force ionique élevée aux échantillons et aux standards





visé :

- Que l'effet de la force ionique soit négligeable, donc son ajout garantit une force ionique constante entre les échantillons et les standards.
- La complexation essentiellement des cations de fer et d'aluminium, ainsi que la décomposition des complexes de fluorures avec ces cations métalliques grâce au complexant **CDTA**.

Figure 28 : Structure du complexant CDTA

Chapitre II : Amélioration de l'analyse du fluor par Potentiométrie :

I. Introduction :

L'analyse de la fluorine décrite précédemment s'effectuait après l'étalonnage d'ionomètre par des solutions standards préparées à partir des échantillons du mélange crû dont le pourcentage des ions fluorures est parfaitement connu (ces échantillons sont préparés dans un laboratoire accrédité).

En effet, l'analyse du mélange crû s'est parfaitement réalisée en se référant à des échantillons standards de même nature. Par contre l'analyse des échantillons de matière première



et du ciment a révélé un écart qui atteint 3,2 %. Bien que cet écart soit tolérable par le laboratoire d'usine, une amélioration de cet écart s'avère nécessaire.

Certainement, la précision de la concentration d'un ion dans un échantillon dépend de la qualité des solutions standards qui ont été utilisées pour étalonner le système de mesure d'ionomètre. L'incapacité à préparer des solutions standards précises conduit à des résultats analytiques erronés.

Dans ce sens, l'amélioration qui sera apportée à cette analyse se situe au niveau de l'étalonnage de l'ionomètre par la substitution des solutions standards préparées à partir des échantillons dont la teneur en fluorures est parfaitement connue par des solutions standards diluées à partir d'une solution mère concentrée en NaF (fluorure de sodium).

II. Etalonnage par des standards à partir du mélange crû :

L'étalonnage est un procédé de normalisation d'EIS en mesurant une série de deux ou plusieurs concentrations connues des solutions. L'analyseur d'ions calcule ensuite les caractéristiques de décalage et la pente d'électrode et les utilise pour calculer la concentration des échantillons inconnus.

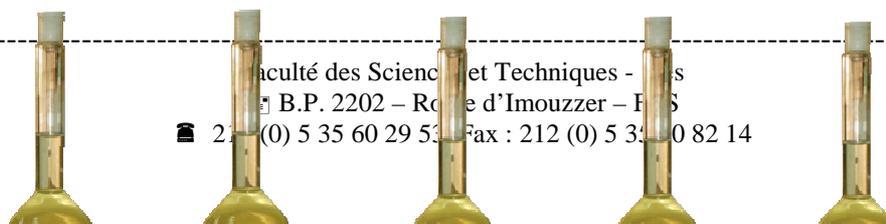
1. Préparation des solutions standards :

La préparation des solutions standards est réalisée à partir des échantillons standards du mélange crû parvenus d'un laboratoire accrédité, suivant le même protocole expérimental que précédemment.

La préparation des standards est réalisée à partir des échantillons du mélange crû de : **5000 ppm en F^- , 2500 ppm en F^- , 1500 ppm en F^- , 1000 ppm en F^- et 500 ppm en F^- .**

La gamme de concentration de ces standards doit être suffisamment large pour accommoder la concentration inconnue d'échantillon de mesure.

L'électrode ionique sélective aux fluorures atteint l'équilibre plus rapidement après une augmentation de la concentration des ions fluorures F^- qu'après sa diminution. Par conséquent, il





est recommandé de faire l'étalonnage par les solutions standards en ordre croissant de concentration.

Figure 29 : Solutions standards préparées à partir des échantillons standards du mélange cru

Remarque : Les solutions standards et les échantillons de mesure doivent être :

- ↳ A la même température.
- ↳ Bien agitées pour réduire le temps de réponse d'électrode (le temps après lequel une valeur est mesurée).

2. Résultats de l'étalonnage :

Les résultats de l'étalonnage de l'ionomètre sont représentés dans le tableau suivant :

Standards Ech crû	C (ppm)	log C	ddp (mV)
1	500	2,69897	-62,5
2	1000	3	-80,9
3	1500	3,17609126	-92,8
4	2500	3,39794001	-106,2
5	5000	3,69897	-123,9

Tableau 4 : Résultats de l'étalonnage de l'ionomètre par des standards préparés à partir du cru

La courbe d'étalonnage est réalisée à partir des résultats présentés dans le tableau précédemment :

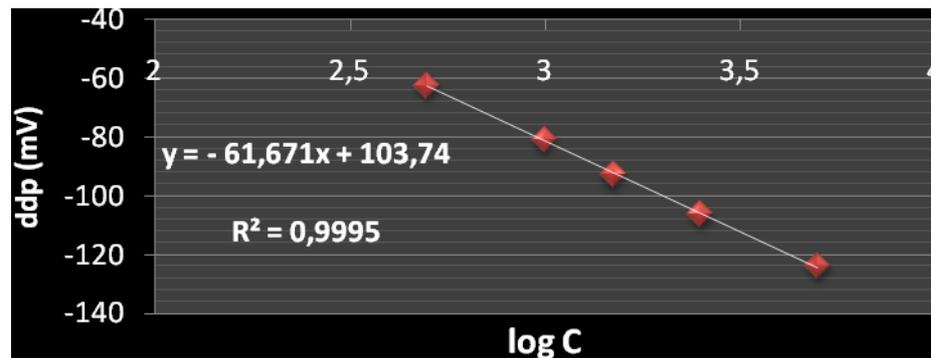


Figure 30 : Courbe d'étalonnage avec des standards préparés à partir du mélange crû

- Avec :
- $y = -61,671x + 103,74$: l'équation de la courbe d'étalonnage.
 - y : ddp ou bien E_{cellule} mesuré en mV.
 - x : $\log C$, (C : Concentration des standards en F^-).
 - $-61,671$: Pente de la courbe d'étalonnage.
 - $103,74$: l'ordonnée à l'origine de la courbe d'étalonnage.
 - R^2 : Coefficient de détermination.

III. Etalonnage par le Fluorure de Sodium NaF :

1. Préparation des solutions standards :

La préparation des solutions standards est réalisée à partir d'une solution mère concentrée en NaF, ensuite une série de dilutions successives est effectuée. Il faut que la gamme de concentration de ces standards doive être suffisamment large pour accommoder la concentration inconnue d'échantillon de mesure.

Avant de présenter les concentrations de ces standards, on rappelle que la solubilité de NaF dans l'eau à 20°C est de 40g.l⁻¹.

À partir d'une solution mère concentrée (5000 ppm) préparée par dissolution de NaF dans l'eau distillée, on a fait des dilutions pour préparer les standards suivants : 5000 ppm en F^- , 2500 ppm en F^- , 1500 ppm en F^- , 1000 ppm en F^- et 500 ppm en F^- .

Remarque : Ces solutions standards doivent toujours être conservées dans des récipients en plastique car l'ion fluorure réagit avec la silice présente dans le verre.



Figure 31 : Solutions standards préparées à partir du NaF

2. Résultats de l'étalonnage :

Les résultats de l'étalonnage de l'ionomètre sont présentés dans le tableau suivant :

Standards Ech crû	C (ppm)	log C	ddp (mV)
1	500	2,69897	-68,4
2	1000	3	-86,2
3	1500	3,17609126	-97,8
4	2500	3,39794001	-110,1
5	5000	3,69897	-127,8

Tableau 5 : Résultats de l'étalonnage de l'ionomètre par des standards en NaF

La courbe d'étalonnage est réalisée à partir des résultats représentés dans le tableau précédent :

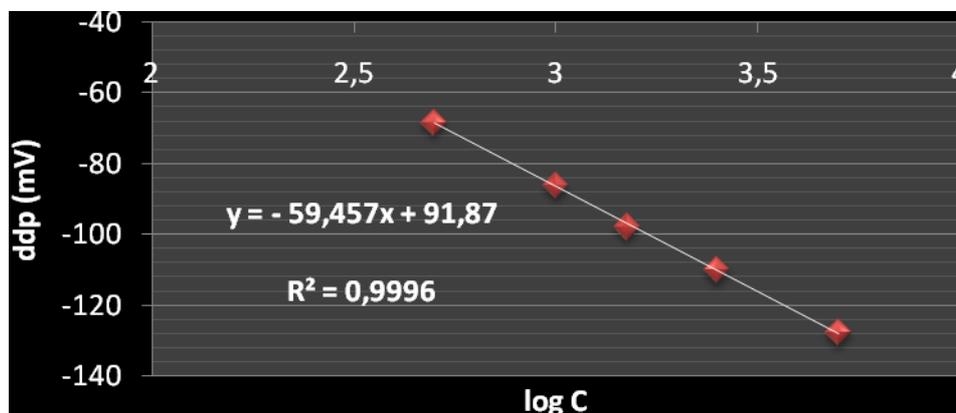


Figure 32 : Courbe d'étalonnage avec des standards préparés à partir du NaF

- Avec :
- $y = -59,457x + 91,87$: l'équation de la courbe d'étalonnage.
 - y : ddp ou bien E_{cellule} mesuré en mV.
 - x : log C, (C : Concentration des standards en F⁻).
 - $-59,457$: Pente de la courbe d'étalonnage.
 - $91,87$: l'ordonnée à l'origine de la courbe d'étalonnage.
 - R^2 : Coefficient de détermination.



3. Avantages des solutions standards préparées à partir du NaF :

Pour de nombreuses raisons ces standards conviennent à cette analyse. Parmi leurs avantages :

- Le temps nécessaire pour la préparation de ces standards est évidemment très court par rapport à celui requis pour l'autre démarche.
- Ces standards se caractérisent par des concentrations précises en F^- grâce à la simplicité du mode de leur préparation.
- La pente de la droite d'étalonnage qui est de **(-59.457mV)** est proche de la valeur théorique **(-58,148 mV)** et confirme la précision dans les concentrations des standards.

	Etalonnage par des standards préparés de NaF	Etalonnage par des standards préparés à partir du mélange crû
Temps nécessaire pour préparer les standards	15 min au maximum	Au moins une demi-heure pour chaque standard
Mode opératoire	Facile (Dissolution de NaF et dilutions en série)	Difficile (Réaction avec NaOH dans le four, attaque par chalumeau, réaction avec l'acide citrique...)
Degré de précision des concentrations des fluorures dans les standards	Très élevé	élevé
Pente de droite de calibration (mV)	-59,457	-61,671

IV. Résultats :



Dans ce qui suit, nous présentons les résultats des analyses effectuées sur un échantillon du mélange crû standards de concentration **1350 ppm** après l'étalonnage d'ionomètre par :

1. Etalonnage par des standards préparés à partir du mélange crû :

Essais	[F] mesurée (ppm)	Ecart/Std (%)
1	1303	3,5%
2	1293	4,2%
3	1304	3,4%
4	1310	3,0%
5	1311	2,9%
6	1312	2,8%
7	1314	2,7%
8	1307	3,2%
9	1309	3,0%
10	1311	2,9%
Moyenne	1307,4	3,2%
Min	1293	2,7%
Max	1314	4,2%

Tableau 7 : Résultats des analyses réalisées sur un standard après étalonnage avec le mélange cru

L'erreur de l'analyse de l'échantillon standard du crû après l'étalonnage avec le mélange crû est déterminée par les deux méthodes :

- **Méth**

ode 1 : la Moyenne des % d'écart des dix analyses répétées :

% Erreur = 3,2

- **Méth**

ode 2 :



$$\% \text{ Erreur} = 100 - \left(\frac{C_{\text{Moyenne}}}{C_{\text{Standard}}} \times 100 \right)$$

$C_{\text{Moyenne}} = 1307,4$ ppm : Moyenne des concentrations analysées dix fois sur le standard crû.

$C_{\text{Standard}} = 1350$ ppm : Concentration du standard crû.

A.N:

$$\% \text{ Erreur} = 100 - \left(\frac{1307,4}{1350} \times 100 \right) = 3,2 \%$$

2. Etalonnage par des standards préparés à partir du NaF :

Essais	[F] mesurée (ppm)	Ecart/Std (%)
1	1328	1,6%
2	1329	1,6%
3	1338	0,9%
4	1326	1,8%
5	1320	2,2%
6	1326	1,8%
7	1330	1,5%
8	1325	1,9%
9	1334	1,2%
10	1340	0,7%
Moyenne	1329,6	1,5%
Min	1320	0,7%
Max	1340	2,2%

Tableau 8 : Résultats des analyses réalisées sur un standard après étalonnage avec le NaF

L'erreur de l'analyse de l'échantillon standard du crû après l'étalonnage avec le NaF :

•

Méth

ode 1 : la Moyenne des % d'écart des dix analyses répétées :

$$\% \text{ Erreur} = 1,5 \%$$



- **ode 2 :**

$$\% \text{ Erreur} = 100 - \left(\frac{C_{\text{Moyenne}}}{C_{\text{Standard}}} \times 100 \right)$$

Méth

$C_{\text{Moyenne}} = 1329,6$ ppm : Moyenne des concentrations analysées dix fois sur le standard cru.

$C_{\text{Standard}} = 1350$ ppm : Concentration du standard cru.

A.N:

$$\% \text{ Erreur} = 100 - \left(\frac{1329,6}{1350} \times 100 \right) = 1,5 \%$$

3. Interprétation des résultats :

Les résultats obtenus montrent une différence évidente entre les deux démarches en question :

✓ Dans le premier cas où les solutions standards ont été préparées à partir des échantillons du mélange cru, on constate que :

- L'écart maximal entre le pourcentage en F^- du standard et le pourcentage mesuré après l'étalonnage a atteint 4,2% dans le 2^{ème} essai.
- L'écart moyen entre le pourcentage en F^- du standard et le pourcentage mesuré après l'étalonnage a atteint 3,2%.

✓ Dans le deuxième cas où les solutions standards ont été préparées à partir d'une solution mère concentrée en NaF, on constate que :

- L'écart maximal entre le pourcentage en F^- du standard et le pourcentage mesuré après l'étalonnage a atteint 2,2% dans le 5^{ème} essai.
- L'écart moyen entre le pourcentage en F^- du standard et le pourcentage mesuré après l'étalonnage a atteint 1,5%.

En effet, la première démarche qui consiste à étalonner l'ionomètre par des solutions standards préparées à partir des échantillons de mélange cru, dont la teneur en F^- est



parfaitement connue a été considérablement assez efficace pour l'analyse des échantillons de même nature (mélange cru). L'étalonnage par les solutions standards préparées à partir du produit NaF a effectivement amélioré l'analyse en augmentant la précision de mesure sur L'échantillon du mélange cru.

Chapitre III : Validation de la méthode d'analyse du fluor par Potentiométrie :

I. 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 à 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 et que celle-ci devra être également validée pour atteindre l'information chimique recherchée.

Notre objectif sera, de valider la méthode d'analyse du fluor par potentiométrie. L'élément analysé au cours de notre travail est le mélange cru.

Lorsqu'il s'agit de déterminer en interne les caractéristiques d'une méthode, il est important que le laboratoire définisse précisément, les caractéristiques à évaluer.

Dans ce présent sujet on va évaluer les caractéristiques suivantes :

- ✓ La linéarité ou la validité de la courbe d'étalonnage.



- ✓ La normalité.
- ✓ La fidélité.
- ✓ La justesse.

II. Généralités sur la validation des méthodes d'analyses :

1. Définition de la validation :

La validation [8] se définit comme « la confirmation par examen et l'apport de preuves objectives du fait que les prescriptions particulières en vue d'une utilisation prévue déterminée sont remplies » ISO/CEI 17025.

Il faut donc démontrer que la méthode mise en œuvre par le laboratoire est apte à l'emploi prévu (besoin du client).

2. Notions statistiques :

✓ La moyenne :

La moyenne ou moyenne arithmétique \bar{X} est la quantité obtenue en divisant la somme des résultats individuels des différentes prises par le nombre de mesures effectuées :

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

✓ La variance :

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

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

✓ L'écart 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.

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



3. Tests statistiques :

a. Test des valeurs aberrantes (Test de DIXON) :

✦ Principe :

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

Le test de DIXON permet, pour un échantillon dont la taille $n \leq 30$, de tester si les extrêmes sont aberrants.

Ce test fonctionne de la manière suivante :

- On classe la distribution observée par valeurs croissantes :

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

- Et en fonction du nombre d'observations, on calcule les ratios suivants :

$$3 \leq n \leq 7 \quad r_{10} = \frac{y_n - y_{n-1}}{y_n - y_1}$$

$$8 \leq n \leq 10 \quad r_{11} = \frac{y_n - y_{n-1}}{y_n - y_2}$$

$$11 \leq n \leq 13 \quad r_{21} = \frac{y_n - y_2}{y_n - y_{n-2}}$$

$$14 \leq n \leq 30 \quad r_{22} = \frac{y_n - y_1}{y_n - y_3}$$

✦ Règle de décision:

Les valeurs observées (r_{10} , r_{11} , r_{21} ou r_{22}) qui sont strictement supérieures à la valeur critique donnée par la table de DIXON, conclue que ces valeurs sont aberrantes.

b. Test sur les écarts -types et les variances :

Soit y une variable quantitative définie sur une population statistique dont on désignera par m et σ les moyennes et écarts-types.

Soient p échantillons de taille n_j chacun et dont les valeurs seront notées :

y_{ij} = $i^{\text{ème}}$ valeur de l'échantillon j ,

Avec : $1 \leq i \leq n_j$; $1 \leq j \leq p$



Pour chaque écart type le nombre de degré de liberté (DDL) est $v_j = n_j - 1$.

✓ **Comparaison de deux écarts-types (test de FISHER) :**

✚ **Principe :**

Les deux hypothèses en concurrence sont :

H_0 : les deux écarts-types observés S_1 et S_2 sont du même ordre de grandeur.

H_1 : L'écart-type S_1 est significativement plus grand que l'écart-type S_2 .

La statistique calculée est :

$$F_{OBS} = \frac{S_1^2}{S_2^2}$$

✚ **Règle de décision:**

Si $F_{OBS} < F_{CRIT}(v_1, v_2)$ lue dans la table de Fisher, on peut conclure que les deux écarts-types sont de même ordre grandeur.

Si $F_{OBS} \geq F_{CRIT}(v_1, v_2)$ lue dans la table de Fisher, on peut conclure que S_1 et S_2 sont significativement différents.

✓ **Comparaison de plusieurs écarts-types (Test COCHRAN) :**

✚ **Principe :**

Les deux hypothèses en concurrence sont :

H_0 : les écarts-types sont du même ordre de grandeur.

H_1 : le maximum des écarts-types est significativement plus grand que les autres..

La statistique calculée est :

$$C_{OBS} = \frac{S_{Max}^2}{\sum_{j=1}^P S_j^2}$$

✚ **Règle de décision:**

Pour que les écarts types soient de même ordre de grandeur, il faut que C_{OBS} soit inférieur à la valeur critique lue dans la table de Cochran.

C. Test d'adéquation à une loi normale (test de Shapiro & Wilk) :

✚ **Principe :**



Le test de Shapiro & Wilk (applicable à des échantillons de taille $3 \leq n \leq 42$) consiste à vérifier que les segments joignant les points symétriques par rapport à la médiane ont des pentes sensiblement égales à celle de la droite d'ajustement du nuage total des n points.

La statistique calculée :

$$W_{OBS} = \frac{\left(\sum_{j=1}^p a_j d_j \right)^2}{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}$$

$$\begin{aligned} d_1 &= x_n - x_1 \\ d_2 &= x_{n-1} - x_2 \\ &\vdots \\ d_i &= x_{n-i+1} - x_i \end{aligned}$$

Avec : d_j la différence entre les points symétriques

Et les coefficients a_j sont donnés par la table spécifique des coefficients de Shapiro & Wilk.

♣ **Règle de décision:**

Si $W_{OBS} > W_{CRIT}$ lue dans la table de Shapiro & Wilk, on conclue que la distribution est normale.

4. Evaluation des performances statistiques de la méthode :

a. La linéarité de la courbe d'étalonnage :

Une courbe d'étalonnage est dite linéaire si la différence entre l'écart type des résidus et l'écart type de mesure n'est pas significative.

Soient n le nombre de niveaux de concentration et k le nombre de répétitions pour chaque niveau.

- L'écart type de mesure est estimé par la formule suivante :

$$s_0 = \frac{s^*}{\sqrt{k}}$$

Avec :

$$s^* = \sqrt{\sum_{i=1}^n \frac{s_i^2}{n}}$$

à $v^*(DDL) = n(k-1)$

s_i est l'écart type pour chaque série de répétition.



L'écart type résiduel est estimé par la formule

suivante :

$$S_r = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n e_i^2}{n-2}}$$

À v (DDL) = n - 2, Avec :

$$e_i = y_i - y_{préd}$$

y_i : La valeur observée
 $y_{préd}$: La valeur prédite par le modèle
 $y_{préd} = a_0 + (a_1 \times X_i)$

Pour tester la validité du modèle linéaire, on effectue un test de Fisher sur l'écart type résiduel et l'écart type de mesure.

b. La normalité :

C'est une étape importante de validation statistique de la mesure puisqu'elle permet d'affirmer que les observations sont bien dispersées autour de la moyenne, c'est-à-dire que la répartition des points expérimentaux suit la loi normale.

Dans notre travail, la normalité va être étudiée avec un test de Shapiro et Wilk.

c. La fidélité :

La fidélité est l'étroitesse d'accord entre les résultats d'essais indépendants obtenus dans les conditions bien stipulées. La notion de fidélité d'une de mesure comporte deux aspects :

- **La répétabilité** : c'est la fidélité sous des conditions de répétabilité ; c'est-à-dire des conditions où des résultats d'essais indépendants sont obtenus par la même méthode sur des individus d'essais identiques dans le même laboratoire, par le même opérateur, utilisant le même équipement et pendant un court intervalle de temps.
- **La reproductibilité** : si au moins un des éléments cités précédemment change on parle de reproductibilité (dans notre cas on a changé l'opérateur).

Méthodologie de l'étude de fidélité :

• Estimation de l'écart type de répétabilité :



On demande à chaque opérateur de réaliser le même nombre de répétitions sur l'échantillon sujet d'étude.

On calcule l'écart type de répétabilité pour chaque opérateur.

Après vérification de l'homogénéité des variances (test de Cochran), on évalue l'écart-type de répétabilité :

$$S_r = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^p S_j^2}{p}}$$

Estimation de l'écart type de reproductibilité :

Le traitement statistique utilisé est celui décrit par la norme NF ISO 5725. Le facteur laboratoire S_L estimé avec p laboratoire, étant alors remplacé par le facteur étudié à p modalités (par exemple l'opérateur). On note qu'il s'agit d'une reproductibilité interne laboratoire.

L'écart type de reproductibilité s'exprime par l'expression suivante :

$$S_R = \sqrt{S_L^2 - S_r^2}$$

Quand le nombre de répétitions est le même pour chaque modalité, cette expression se traduit par la formule suivante :

$$S_R = \sqrt{S^2(\bar{y}_j) - S_r^2 \frac{n-1}{n}}$$

Avec $S^2(\bar{y}_j) = \frac{1}{p-1} \sum (\bar{y}_j - \bar{\bar{y}})^2$
La variance entre les moyennes

d. La justesse :

La justesse [9] à un niveau donné correspond à l'étroitesse de l'accord entre la valeur certifiée par un organisme reconnu et le résultat moyen qui serait obtenu en appliquant dix fois le procédé expérimental ($n = 10$). La justesse se mesure, à un niveau donné de concentration, dans la zone quantifiable pratique de la méthode. Elle s'exprime par l'erreur relative.

Justesse (%) = 100 - Erreur relative (%)

$$\text{Erreur relative (\%)} = \left| \frac{V_0 - V_S}{V_S} \times 100 \right|$$

V_0 : moyenne des valeurs observées.

V_S : valeur suggérée.



III. Résultats de la Validation :

1. Etude de la linéarité :

A l'aide d'un étalonnage basé sur 5 concentrations différentes (500 ppm, 1000 ppm, 1500 ppm, 2500 ppm, 5000 ppm), chaque échantillon étalon donne lieu à 5 mesures de la ddp (différence de potentiel) en mV.

Les valeurs des ddp relatives à la concentration des ions fluorures F^- dans les étalons préparés à partir du NaF, ainsi que la moyenne et l'écart type de chaque série sont regroupés dans le tableau suivant :

Niveau de Concentration		ddp (mV) (y_{ij})					Moyennes	Ecart type
[F ⁻] ppm	log [F ⁻] (x_i)	Rép.1	Rép.2	Rép.3	Rép.4	Rép.5		
500	2,69897	-68,4	-68,5	-68,5	-67,3	-67,5	-68,04	0,58991525
1000	3	-86,2	-86,5	-86,6	-85,5	-86	-86,16	0,43931765
1500	3,17609126	-97,8	-98	-97	-96	-96,5	-97,06	0,84734881
2500	3,39794001	-110,1	-109,1	-109,6	-108,5	-109,2	-109,3	0,59581876
5000	3,69897	-127,8	-127,6	-127,9	-126,9	-127,7	-127,58	0,39623226

Tableau 9 : Résultats obtenus pour l'étude de l'étalonnage

a. Test des valeurs aberrantes :

Pour vérifier l'existence ou non des valeurs aberrantes, on est ramené à utiliser le test de DIXON.

Application numérique :

✘ Pour le 1^{er} niveau de concentration 500 ppm :

$$-68,5 \leq -68,5 \leq -68,4 \leq -67,5 \leq -67,3$$

$$r_{10} = \frac{-67,3 - (-67,5)}{-67,3 - (-68,5)} = 0,2 / 1,4 = \mathbf{0,167}$$

✘ Pour le 2^{ème} niveau de concentration 1000 ppm :

$$-86,6 \leq -86,5 \leq -86,2 \leq -86 \leq -85,5$$



$$r_{10} = \frac{-85,5 - (-86)}{-85,5 - (-86,6)} = 0,5 / 1,1 = \mathbf{0,454}$$

✘ Pour le 3^{ème} niveau de concentration 1500 ppm

$$-98 \leq -97,8 \leq -97 \leq -96,5 \leq -96$$

$$r_{10} = \frac{-96 - (-96,5)}{-96 - (-98)} = 0,5 / 2 = \mathbf{0,250}$$

✘ Pour le 4^{ème} niveau de concentration 2500 ppm

$$-110,1 \leq -109,6 \leq -109,2 \leq -109,1 \leq -108,5$$

$$r_{10} = \frac{-108,5 - (-109,1)}{108,5 - (-110,1)} = 0,6 / 1,6 = \mathbf{0,375}$$

✘ Pour le 5^{ème} niveau de concentration 5000 ppm

$$-127,9 \leq -127,8 \leq -127,7 \leq -127,6 \leq -126,9$$

$$r_{10} = \frac{-126,9 - (-127,6)}{-126,9 - (-127,9)} = 0,4 / 0,7 = \mathbf{0,571}$$

Et d'après la table de DIXON : $r_{\text{critique}} = 0,642$ avec $\alpha = 5\%$ et $n = 5$.

Pour les cinq niveaux de concentration on remarque que :

$$r_{\text{critique}} > r_{10}$$

b. Test de linéarité (Test de Fisher) :

Les différents calculs effectués sur les résultats obtenus de l'étalonnage sont donnés dans le tableau suivant :

(Tableau 10)



Avec :

SCE_x : Somme des carrés des écarts pour x_{ij}

$$SCE_x = \sum (x_{ij} - \bar{x})^2$$

SCE_y : Somme des carrés des écarts pour y_{ij}

$$SCE_y = \sum (y_{ij} - \bar{y})^2$$

SCE_{xy} : Somme des produits des écarts

$$SPE_{xy} = \sum (x_{ij} - \bar{x})(y_{ij} - \bar{y})$$

SCRes : Somme des carrées résidus

$$SCRes = \sum e^2 = \sum (y_{ij} - y_{ij\text{préd}})^2$$

La réalisation du modèle consiste à calculer la pente a_0 et l'ordonnée à l'origine a_1 :

La pente :

$$a_1 = \frac{SPE_{xy}}{SCE_x} = -59,329$$

L'ordonnée à l'origine :

$$a_0 = \bar{y} - a_1 \bar{x} = 91,894$$

D'où le modèle de la courbe d'étalonnage :

$$y = 91,894 - 59,329 x$$

Avec x : $\log C_F$
 y : ddp (mV)



Après la réalisation du modèle, on peut calculer les y_{ij} prédite par le modèle pour les valeurs x_{ij} par la formule :

$$y_{ij\text{préd}} = a_0 + (a_1 \times X_{ij})$$

Pour évaluer le test de linéarité on calcule l'écart-type résiduel S_r et l'écart-type de mesure S_0 . Selon les relations citées dans les rappels statistiques pour le test de la linéarité, on obtient :

Répétition i	Ecart type S_i	S_i^2	S_i^2 / n
1	22,6377561	512,468	102,4936
2	22,3710304	500,463	100,0926
3	22,5263623	507,437	101,4874
4	22,5913258	510,368	102,0736
5	22,8150608	520,527	104,1054
		510,2526	
		$\Sigma S_i^2 / n$	

Avec :

n niveau []	5
k répétition	5
$v^* = n(K-1)$	20
$v = n-2$	3

D'où : $S^* = \sqrt{510,2526} = 22,5887$

$$S_r = \sqrt{\frac{9,4545}{5-2}} =$$

Tableau 11 : Ecart-types et variances des répétitions réaliser sur l'étude l'étalonnage
Le calcul de S_0 et S_r permet de déduire F_{obs} :

$$F_{obs} = \frac{S_r^2}{S_0^2} = 0,0309$$

La table de Fisher permet de donner la valeur critique $F_{crit}(\alpha, v^*, v) = 3,1$

Avec : $\alpha = 5\%$, $v^* = 20$, $v = 3$.

F_{obs} étant inférieur à F_{crit} l'écart-type S_r est du même ordre de grandeur que l'écart-type de mesure annoncée S_0 . Le modèle ajuste correctement de la réponse aux points expérimentaux.

c. La régression linéaire :

Estimation de l'écart-type sur a_1 :

$$S_{a_1} = \frac{S}{\sqrt{SCE_x}}$$

Estimation de l'écart-type sur a_0 :

$$S_{a_0} = S \times \sqrt{\frac{1}{N} + \frac{\bar{x}^2}{SCE_x}}$$

Avec S^2 la variance liée :

$$S^2 = \frac{SCE_y - a_1 SCE_x}{N-2}$$

r : Coefficient de corrélation linéaire $-1 < r < 1$

$$r = \frac{SCE_{xy}}{\sqrt{SCE_x \times SCE_y}}$$

R^2 : Coefficient de détermination, proche de 1

$$R^2 = r^2 = \left(\frac{SCE_{xy}}{\sqrt{SCE_x \times SCE_y}} \right)^2$$



Application numérique :

$S = \sqrt{S^2}$	0,6411
S_{a_1}	0,3766
S_{a_0}	1,2099
r	-0,9995
R^2	0,9990

Interprétation :

✦ La valeur $r = -0,9995$ est proche de -1 , ce qui signifie que $x = \log C_F^-$ est fortement liée à la différence de potentiel. En outre, le fait que r soit négatif implique une relation négative : plus la concentration en F^- augmente, plus la ddp diminue, ce que nous pouvons constater au moyen d'une représentation graphique des points.

✦ Puisque la valeur $R^2 = 0,9990$ est très proche de 1 , l'ajustement par une droite de régression sera considéré comme un bon modèle.

d. Intervalle de confiance sur la pente et sur l'ordonnée à l'origine :

- Sur la pente : $IC_{a_1} = a_1 \pm t\left(1 - \frac{\alpha}{2}, N - 2\right) S_{a_1}$
- Sur l'ordonnée à l'origine : $IC_{a_0} = a_0 \pm t\left(1 - \frac{\alpha}{2}, N - 2\right) S_{a_0}$

La valeur de $t\left(1 - \frac{\alpha}{2}, N - 2\right)$ est lue dans la table de Student (unilatéral) avec α le risque global d'erreur, pour l'application numérique :

On a :

a_1	-59,329
a_0	91,894
DDL (N-2)	23
$t\left(1 - \frac{0,05}{2}, 25 - 2\right) = t(0,975; 23)$	2,0687
S_{a_1}	0,3766

Intervalle de confiance sur la pente a_1		Intervalle de confiance sur l'ordonnée à l'origine a_0	
IC a_1	$[-59,329 \pm 0,779]$	IC a_0	$[91,894 \pm 2,503]$



2. La normalité :

Pour étudier la fidélité de la méthode d'analyse, on vérifie d'abord la normalité. Pour ceci, on applique le test statistique de Shapiro & Wilk.

Ce test permet de déterminer W_{obs} et de la comparer à W_{crit} tirée des tables de Shapiro & Wilk.

N	Opé.1 [F] (ppm)	Opé.2 [F] (ppm)	Opé.3 [F] (ppm)	Moyenne	Ecart type	Variance S	Variance ² (S ²)
1	1260	1290	1270	1273,3333	15,2753	2,33E+02	5,44E+04
2	1300	1320	1290	1303,3333	15,2753	2,33E+02	5,44E+04
3	1330	1390	1340	1353,3333	32,1455	1,03E+03	1,07E+06
4	1330	1320	1350	1333,3333	15,2753	2,33E+02	5,44E+04
5	1450	1390	1420	1420,0000	30,0000	9,00E+02	8,10E+05
6	1360	1400	1330	1363,3333	35,1188	1,23E+03	1,52E+06
7	1340	1380	1350	1356,6667	20,8167	4,33E+02	1,88E+05
8	1290	1310	1350	1316,6667	30,5505	9,33E+02	8,71E+05
9	1400	1360	1360	1373,3333	23,0940	5,33E+02	2,84E+05
10	1290	1300	1270	1286,6667	15,2753	2,33E+02	5,44E+04
						6,00E+03	4,96E+06
						$\sum S$	$\sum S^2$

Tableau 12 : Résultats de l'analyse sur un échantillon cru pour l'étude de la normalité et de la fidélité.

N	x_i (ppm)	$(x_i - \bar{x})$	$(x_i - \bar{x})^2$	N	x_i (ppm)	$(x_i - \bar{x})$	$(x_i - \bar{x})^2$
1	1260	-78	6084	16	1340	2	4
2	1270	-68	4624	17	1340	2	4
3	1270	-68	4624	18	1350	12	144
4	1290	-48	2304	19	1350	12	144
5	1290	-48	2304	20	1350	12	144
6	1290	-48	2304	21	1360	22	484
7	1290	-48	2304	22	1360	22	484
8	1300	-38	1444	23	1360	22	484
9	1300	-38	1444	24	1380	42	1764
10	1310	-28	784	25	1390	52	2704
11	1320	-18	324	26	1390	52	2704
12	1320	-18	324	27	1400	62	3844
13	1330	-8	64	28	1400	62	3844
14	1330	-8	64	29	1420	82	6724
15	1330	-8	64	30	1450	112	12544
				\bar{x}	1338	SCE _x	65080



Les résultats du calcul des d_j (la différence entre les points symétriques) sont donnés dans le tableau suivant, avec a_j des coefficients qui sont donnés par le tableau spécifique de Shapiro & Wilk.

	d_j	a_j	$a_j \cdot d_j$
d_1	190	0,4245	80,655
d_2	150	0,2944	44,16
d_3	130	0,2487	32,331
d_4	110	0,2148	23,628
d_5	100	0,187	18,7
d_6	100	0,163	16,3
d_7	90	0,1415	12,735
d_8	60	0,1219	7,314
d_9	60	0,1036	6,216
d_{10}	50	0,0862	4,31
d_{11}	30	0,0697	2,091
d_{12}	30	0,0537	1,611
d_{13}	20	0,0381	0,762
d_{14}	10	0,0227	0,227
d_{15}	10	0,0076	0,076
			251,116
			$\Sigma (a_j \cdot d_j)$

Tableau 13 : Résultats par ordre croissant avec le calcul de la moyenne et la SCEx.

Tableau 14 : Résultats du calcul des différences entre les points symétriques

N.B : Pour $n = 30$ on 15 d_j .

$$W_{obs} \text{ calculé : } W_{OBS} = \frac{\left(\sum_{j=1}^p a_j d_j\right)^2}{SCEx} = \frac{(251,116)^2}{65080} = 0,960$$

D'après la table de Shapiro & Wilk (pour $\alpha = 5\%$ et $n = 30$) W_{crit} est de **0,927**.

Etant donnée que $W_{obs} = 0,960 > W_{crit}=0,927$, on peut conclure que la distribution est normale.

3. Vérification de la fidélité :

Pour tester la fidélité, il faut d'abord déterminer l'écart-type de répétabilité et celui de la reproductibilité.



Pour cela, on commence par la vérification de l'homogénéité des variances par un test de Cochran. On calcule donc C_{obs} .

On a d'après les calculs présentés dans le tableau 12 :

N (nbre de répétition)	10
P (nbre d'opérateur)	3
$\sum S^2$ la somme des carrés des variances	$4,96.10^6$
S_{max} la variance maximale	$1,23.10^3$

$$C_{OBS} = \frac{S_{max}^2}{\sum_{j=1}^p S_j^2} = \frac{(1,23.10^3)^2}{4,96.10^6} = 0,3067$$

De la table de Cochran on tire la valeur critique : $C_{crit} = 0.6167$, avec $\alpha = 5\%$, et $v = n-1 = 9$ et $p=3$.

Du fait que $C_{obs} < C_{crit}$, ceci montre que les écarts types sont du même ordre de grandeur. Donc on peut estimer l'écart type de répétabilité S_r , et celui de la reproductibilité S_R .

$$\text{Ecart-type de répétabilité} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^p S_i^2}{p}} = \sqrt{\frac{4,96.10^6}{3}} = 742,3686$$

N	Opé.1	Opé.2	Opé.3	\bar{y}	$(\bar{y} - \bar{\bar{y}})$	$(\bar{y} - \bar{\bar{y}})^2$
1	1260	1290	1270	1273,33333	-64,666666	4181,77778
2	1300	1320	1290	1303,33333	-34,666666	1201,77778
3	1330	1390	1340	1353,33333	15,333333	235,11111
4	1330	1320	1350	1333,33333	-4,666666	21,777778
5	1450	1390	1420	1420	82	6724
6	1360	1400	1330	1363,33333	25,333333	641,77778
7	1340	1380	1350	1356,66667	18,666667	348,44444
8	1290	1310	1350	1316,66667	-21,333333	455,11111
9	1400	1360	1360	1373,33333	35,333333	1248,44444
10	1290	1300	1270	1286,66667	-51,333333	2635,11111
				1338		17693,3333
				$\bar{\bar{y}}$		$\sum (\bar{y} - \bar{\bar{y}})^2$

D'où la valeur de la variance entr

Tableau 15 : Calcul des moyennes et la moyenne des moyennes à partir des différentes [F] et les moyennes : observées



Ecart-type de reproductibilité :

$$S_R = \sqrt{S^2(\bar{y}_j) - S_r^2 \frac{n-1}{n}} = \sqrt{8846,667 - \left(742,3686^2 \times \frac{30-1}{30}\right)} = 735,926$$

Avec n le nombre total des mesures.

La détermination de S_r et S_R permet de déduire la valeur de F_{obs} : $F_{OBS} = \frac{S_R^2}{S_r^2} = 0,983$

La valeur critique relevée de la table Fisher, pour $\alpha = 5\%$, et $v_1 = 2$ et $v_2 = 27$ est $F_{crit} = 3,35$.

Avec : $v_1 = p - 1 = 2$ et $v_2 = n - p = 27$.

On remarque que $F_{obs} < F_{crit}$ la différence entre les deux écarts types n'est pas donc significative. La méthode est fidèle.

4. Evaluation de la justesse :

On va analyser les ions F^- dans un matériau de référence (Cru) avec une valeur certifiée de 750 ppm de F^- . La même opération est répétée 10 fois. Le tableau suivant présente les résultats observés :

Essais	[F ⁻] mesurée (ppm)
1	741
2	744
3	741
4	738
5	740
6	739
7	742
8	745
9	746
10	725
Moyenne (ppm)	740,1
Ecart type	5,896
Standard [F ⁻] (ppm)	750

Tableau 16 : Résultats de l'analyse de cru

L'erreur relative sur les analyses effectuées est de :

$$\text{Erreur relative (\%)} = \left| \frac{V_0 - V_S}{V_S} \times 100 \right|$$

$$= \left| \frac{740,1 - 750}{750} \times 100 \right|$$

$$\text{Erreur relative (\%)} = 1,32$$

Avec : $V_0 = 740,1$ ppm



$V_s = 750 \text{ ppm}$

D'où la valeur de la justesse calculée :

$$\text{Justesse (\%)} = 100 - |\text{Erreur relative (\%)}|$$

D'après les résultats, nous remarquons que les écarts relatifs pour la série d'analyses présentées dans le tableau précédent sont inférieurs à 5% d'où la justesse des résultats obtenus est confirmée. Aussi le pourcentage de récupération a indiqué que la justesse est validée vue qu'elle est supérieure à 95%.

IV. Interprétation des résultats :

Les différents résultats des tests de l'évaluation des performances de la méthode d'analyse du fluor dans le cru, sont regroupés dans le tableau suivant :

Tests	Etude de l'étalonnage		La normalité	la fidélité		La justesse
	Valeurs aberrantes	Test de linéarité Fisher sur S_r et S_0	Test de Shapiro & Wilk	Test de Cochran sur S_j	Test de Fisher sur S_r et S_R	
V_{obs}		0,0309	0,960	0,3067	0,983	98,68%
V_{crit}		3,10	0,927	0.6167	3,35	
Décision	Aucun extrême n'est aberrant	Acceptable	Acceptable	Acceptable	Acceptable	Méthode Juste

Tableau 17 : Résultats des tests d'évaluation des performances de la méthode d'analyse du Fluor dans le mélange cru.

Les résultats récapitulés dans le tableau précédent montre que :

✦ Le modèle ajuste correctement la réponse aux points expérimentaux (étude de l'étalonnage).



➤ L'estimation de la justesse, de la fidélité et de la normalité confirme que la méthode

CONCLUSION

Mon stage de fin d'étude effectué au sein du laboratoire de la société HOLCIM de Fès m'a donné une opportunité non pareille de développer mes connaissances sur le plan pratique ainsi que théorique.

Lors de ce stage, nous avons traité un sujet concernant l'adjonction de la fluorine dans le mélange de la matière première dans le but de l'optimisation des coûts de fabrication du produit semi-fini « Clinker » tout en améliorant sa qualité.

Nous avons vu que l'analyse potentiométrique de cet agent minéralisateur (la fluorine) doit être considérablement fiable à fin d'éviter tous les problèmes qui peuvent survenir à cause d'un sous ou surdosage. Dans ce sens on a essayé d'améliorer cette analyse en substituant les solutions standards préparées à partir des produits intermédiaires par des solutions standards préparées à partir de NaF (fluorure de sodium) au niveau d'étalonnage de l'ionomètre.

Les résultats obtenus ont montré une augmentation de la précision dans l'analyse potentiométrique dans le mélange cru, ainsi que dans divers échantillons.

Ce travail nous a permis aussi d'accomplir une grande partie de la validation statistique de la méthode d'analyse du Fluor qui compose le mélange cru ainsi que d'autres matières, par potentiométrie.

Une évaluation de ses performances, étape la plus importante, à été présenté en terme de valeurs statistiques, ce qui aide à prendre des décisions correctes.



L'étude de la fidélité et la justesse montre que la méthode d'analyse est fidèle et juste pour l'élément étudié (fluor), de même la vérification de l'étalonnage montre que le modèle ajuste correctement les réponses aux points expérimentaux.



ANNEXE 3

Tables Statistiques

Table pour le Test de DIXO



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

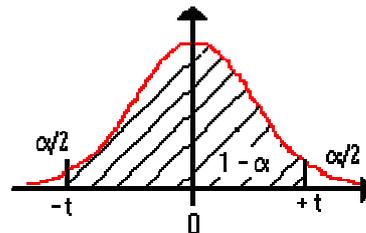
N	α						
	0.30	0.20	0.10	0.05	0.02	0.01	0.005
3	0.684	0.781	0.886	0.941	0.976	0.988	0.994
4	0.471	0.560	0.679	0.765	0.846	0.889	0.926
5	0.373	0.451	0.557	0.642	0.729	0.780	0.821
6	0.318	0.386	0.482	0.560	0.644	0.698	0.740
7	0.281	0.344	0.434	0.507	0.596	0.637	0.680
8	0.318	0.385	0.479	0.554	0.631	0.683	0.725
9	0.288	0.352	0.441	0.512	0.587	0.635	0.677
10	0.265	0.325	0.409	0.477	0.551	0.597	0.639
11	0.391	0.442	0.517	0.576	0.638	0.679	0.713
12	0.370	0.419	0.490	0.546	0.605	0.642	0.675
13	0.351	0.399	0.467	0.521	0.578	0.615	0.649
14	0.370	0.421	0.492	0.546	0.602	0.641	0.674
15	0.353	0.402	0.472	0.525	0.579	0.616	0.647
16	0.338	0.386	0.454	0.507	0.559	0.595	0.624
17	0.325	0.373	0.438	0.490	0.542	0.577	0.605
18	0.314	0.360	0.422	0.472	0.522	0.557	0.589
19	0.304	0.350	0.412	0.462	0.514	0.547	0.575
20	0.295	0.340	0.401	0.450	0.502	0.535	0.562
21	0.287	0.331	0.391	0.440	0.491	0.524	0.551
22	0.280	0.323	0.382	0.430	0.481	0.514	0.541
23	0.274	0.316	0.374	0.421	0.472	0.505	0.532
24	0.268	0.310	0.367	0.413	0.464	0.497	0.524
25	0.262	0.304	0.360	0.406	0.457	0.489	0.516

*Avec α :
critique

la valeur
ou le risque.

Table pour le Test de STUDEN

Cette table donne les fractiles de la loi de Student à v degrés de liberté, $v = N - 2$





α bilatéral	$1 - \alpha / 2$ (unilatéral)	v (degré de liberté)
--------------------	-------------------------------	------------------------

	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
	0.55	0.6	0.65	0.7	0.75	0.8	0.85	0.9	0.95	0.975	0.99	0.995	0.9975	0.9995
1	0.1584	0.3249	0.5095	0.7265	1	1.3764	1.9626	3.0777	6.3137	12.706	31.821	63.656	127.32	636.58
2	0.1421	0.2887	0.4447	0.6172	0.8165	1.0607	1.3862	1.8856	2.92	4.3027	6.9645	9.925	14.089	31.6
3	0.1366	0.2767	0.4242	0.5844	0.7649	0.9785	1.2498	1.6377	2.3534	3.1824	4.5407	5.8408	7.4532	12.924
4	0.1338	0.2707	0.4142	0.5686	0.7407	0.941	1.1896	1.5332	2.1318	2.7765	3.7469	4.6041	5.5975	8.6101
5	0.1322	0.2672	0.4082	0.5594	0.7267	0.9195	1.1558	1.4759	2.015	2.5706	3.3649	4.0321	4.7733	6.8685
6	0.1311	0.2648	0.4043	0.5534	0.7176	0.9057	1.1342	1.4398	1.9432	2.4469	3.1427	3.7074	4.3168	5.9587
7	0.1303	0.2632	0.4015	0.5491	0.7111	0.896	1.1192	1.4149	1.8946	2.3646	2.9979	3.4995	4.0294	5.4081
8	0.1297	0.2619	0.3995	0.5459	0.7064	0.8889	1.1081	1.3968	1.8595	2.306	2.8965	3.3554	3.8325	5.0414
9	0.1293	0.261	0.3979	0.5435	0.7027	0.8834	1.0997	1.383	1.8331	2.2622	2.8214	3.2498	3.6896	4.7809
10	0.1289	0.2602	0.3966	0.5415	0.6998	0.8791	1.0931	1.3722	1.8125	2.2281	2.7638	3.1693	3.5814	4.5868
11	0.1286	0.2596	0.3956	0.5399	0.6974	0.8755	1.0877	1.3634	1.7959	2.201	2.7181	3.1058	3.4966	4.4369
12	0.1283	0.259	0.3947	0.5386	0.6955	0.8726	1.0832	1.3562	1.7823	2.1788	2.681	3.0545	3.4284	4.3178
13	0.1281	0.2586	0.394	0.5375	0.6938	0.8702	1.0795	1.3502	1.7709	2.1604	2.6503	3.0123	3.3725	4.2209
14	0.128	0.2582	0.3933	0.5366	0.6924	0.8681	1.0763	1.345	1.7613	2.1448	2.6245	2.9768	3.3257	4.1403
15	0.1278	0.2579	0.3928	0.5357	0.6912	0.8662	1.0735	1.3406	1.7531	2.1315	2.6025	2.9467	3.286	4.0728
16	0.1277	0.2576	0.3923	0.535	0.6901	0.8647	1.0711	1.3368	1.7459	2.1199	2.5835	2.9208	3.252	4.0149
17	0.1276	0.2573	0.3919	0.5344	0.6892	0.8633	1.069	1.3334	1.7396	2.1098	2.5669	2.8982	3.2224	3.9651
18	0.1274	0.2571	0.3915	0.5338	0.6884	0.862	1.0672	1.3304	1.7341	2.1009	2.5524	2.8784	3.1966	3.9217
19	0.1274	0.2569	0.3912	0.5333	0.6876	0.861	1.0655	1.3277	1.7291	2.093	2.5395	2.8609	3.1737	3.8833
20	0.1273	0.2567	0.3909	0.5329	0.687	0.86	1.064	1.3253	1.7247	2.086	2.528	2.8453	3.1534	3.8496
21	0.1272	0.2566	0.3906	0.5325	0.6864	0.8591	1.0627	1.3232	1.7207	2.0796	2.5176	2.8314	3.1352	3.8193
22	0.1271	0.2564	0.3904	0.5321	0.6858	0.8583	1.0614	1.3212	1.7171	2.0739	2.5083	2.8188	3.1188	3.7922
23	0.1271	0.2563	0.3902	0.5317	0.6853	0.8575	1.0603	1.3195	1.7139	2.0687	2.4999	2.8073	3.104	3.7676
24	0.127	0.2562	0.39	0.5314	0.6848	0.8569	1.0593	1.3178	1.7109	2.0639	2.4922	2.797	3.0905	3.7454
25	0.1269	0.2561	0.3898	0.5312	0.6844	0.8562	1.0584	1.3163	1.7081	2.0595	2.4851	2.7874	3.0782	3.7251

Table pour le Test de COCHRAN

Pour un degré de liberté $v = N-1$ et une valeur critique $\alpha = 0,05$.
 p : Le nombre d'opérateur.

p	v										
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	16
2	0.9985	0.9750	0.9392	0.9057	0.8772	0.8534	0.8332	0.8159	0.8010	0.7880	0.7341
3	0.9669	0.8709	0.7977	0.7457	0.7071	0.6771	0.6530	0.6333	0.6167	0.6025	0.5466
4	0.9065	0.7679	0.6841	0.6287	0.5895	0.5598	0.5365	0.5175	0.5017	0.4884	0.4366
5	0.8412	0.6838	0.5981	0.5441	0.5065	0.4783	0.4564	0.4387	0.4241	0.4118	0.3645



Table pour le Test de Shapiro & Wilk

Les valeurs intérieures du tableau ci-dessous donnent les coefficients W utilisé dans le test de Shapiro & Wilk. Ici, n est la taille de l'échantillon et α est la valeur du risque.



n \ α	0,05	0,01
3	0,767	0,753
4	0,748	0,687
5	0,762	0,686
6	0,788	0,713
7	0,803	0,730
8	0,818	0,749
9	0,829	0,764
10	0,842	0,781
11	0,850	0,792
12	0,859	0,805
13	0,856	0,814
14	0,874	0,825
15	0,881	0,835
16	0,837	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

n \ α	0,05	0,01
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	0,925
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

Table des coefficients

Les
 colonnes
 des
 tableaux
 ci-dessous
 donnent

les coefficients de Shapiro & Wilk (a_1, \dots, a_p).

i \ n	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
1	0,4643	0,4590	0,4542	0,4493	0,4450	0,4407	0,4366	0,4328	0,4291	0,4254
2	0,3185	0,3156	0,3126	0,3098	0,3069	0,3043	0,3018	0,2992	0,2968	0,2944
3	0,2578	0,2571	0,2563	0,2554	0,2543	0,2533	0,2522	0,2510	0,2499	0,2487
4	0,2119	0,2131	0,2139	0,2145	0,2148	0,2151	0,2152	0,2151	0,2149	0,2147
5	0,1736	0,1764	0,1787	0,1807	0,1822	0,1836	0,1848	0,1857	0,1864	0,1870
6	0,1399	0,1443	0,1480	0,1512	0,1539	0,1563	0,1584	0,1601	0,1616	0,1630
7	0,1092	0,1150	0,1201	0,1245	0,1283	0,1316	0,1346	0,1372	0,1395	0,1415
8	0,0804	0,0878	0,0941	0,0997	0,1046	0,1089	0,1128	0,1162	0,1192	0,1219
9	0,0530	0,0618	0,0696	0,0764	0,0823	0,0876	0,0923	0,0965	0,1002	0,1036
10	0,0263	0,0368	0,0459	0,0539	0,0610	0,0672	0,0728	0,0778	0,0822	0,0862
11		0,0122	0,0228	0,0321	0,0403	0,0476	0,0540	0,0598	0,0650	0,0697
12				0,0107	0,0200	0,0284	0,0358	0,0424	0,0483	0,0537
13						0,0094	0,0178	0,0253	0,0320	0,0381
14								0,0084	0,0159	0,0227
15										0,0076

Table p

v



aleur f de la variable de Fisher F ($v_1 ; v_2$) ayant la probabilité 0.05 d'être dépassée

V1 : degrés de liberté du numérateur

V2: degrés de liberté du dénominateur

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	15	16	17	18	19	20
1	161.45	199.50	215.71	224.58	230.16	233.99	236.77	238.88	240.54	241.88	245.95	246.47	246.92	247.32	247.69	248.02
2	18.51	19.00	19.16	19.25	19.30	19.33	19.35	19.37	19.38	19.40	19.43	19.43	19.44	19.44	19.44	19.45
3	10.13	9.55	9.28	9.12	9.01	8.94	8.89	8.85	8.81	8.79	8.70	8.69	8.68	8.67	8.67	8.66
4	7.71	6.94	6.59	6.39	6.26	6.16	6.09	6.04	6.00	5.96	5.86	5.84	5.83	5.82	5.81	5.80
5	6.61	5.79	5.41	5.19	5.05	4.95	4.88	4.82	4.77	4.74	4.62	4.60	4.59	4.58	4.57	4.56
6	5.99	5.14	4.76	4.53	4.39	4.28	4.21	4.15	4.10	4.06	3.94	3.92	3.91	3.90	3.88	3.87
7	5.59	4.74	4.35	4.12	3.97	3.87	3.79	3.73	3.68	3.64	3.51	3.49	3.48	3.47	3.46	3.44
8	5.32	4.46	4.07	3.84	3.69	3.58	3.50	3.44	3.39	3.35	3.22	3.20	3.19	3.17	3.16	3.15
9	5.12	4.26	3.86	3.63	3.48	3.37	3.29	3.23	3.18	3.14	3.01	2.99	2.97	2.96	2.95	2.94
10	4.96	4.10	3.71	3.48	3.33	3.22	3.14	3.07	3.02	2.98	2.85	2.83	2.81	2.80	2.79	2.77
11	4.84	3.98	3.59	3.36	3.20	3.09	3.01	2.95	2.90	2.85	2.72	2.70	2.69	2.67	2.66	2.65
12	4.75	3.89	3.49	3.26	3.11	3.00	2.91	2.85	2.80	2.75	2.62	2.60	2.58	2.57	2.56	2.54
13	4.67	3.81	3.41	3.18	3.03	2.92	2.83	2.77	2.71	2.67	2.53	2.51	2.50	2.48	2.47	2.46
14	4.60	3.74	3.34	3.11	2.96	2.85	2.76	2.70	2.65	2.60	2.46	2.44	2.43	2.41	2.40	2.39
15	4.54	3.68	3.29	3.06	2.90	2.79	2.71	2.64	2.59	2.54	2.40	2.38	2.37	2.35	2.34	2.33
16	4.49	3.63	3.24	3.01	2.85	2.74	2.66	2.59	2.54	2.49	2.35	2.33	2.32	2.30	2.29	2.28
17	4.45	3.59	3.20	2.96	2.81	2.70	2.61	2.55	2.49	2.45	2.31	2.29	2.27	2.26	2.24	2.23
18	4.41	3.55	3.16	2.93	2.77	2.66	2.58	2.51	2.46	2.41	2.27	2.25	2.23	2.22	2.20	2.19
19	4.38	3.52	3.13	2.90	2.74	2.63	2.54	2.48	2.42	2.38	2.23	2.21	2.20	2.18	2.17	2.16
20	4.35	3.49	3.10	2.87	2.71	2.60	2.51	2.45	2.39	2.35	2.20	2.18	2.17	2.15	2.14	2.12
21	4.32	3.47	3.07	2.84	2.68	2.57	2.49	2.42	2.37	2.32	2.18	2.16	2.14	2.12	2.11	2.10
22	4.30	3.44	3.05	2.82	2.66	2.55	2.46	2.40	2.34	2.30	2.15	2.13	2.11	2.10	2.08	2.07
23	4.28	3.42	3.03	2.80	2.64	2.53	2.44	2.37	2.32	2.27	2.13	2.11	2.09	2.08	2.06	2.05
24	4.26	3.40	3.01	2.78	2.62	2.51	2.42	2.36	2.30	2.25	2.11	2.09	2.07	2.05	2.04	2.03
25	4.24	3.39	2.99	2.76	2.60	2.49	2.40	2.34	2.28	2.24	2.09	2.07	2.05	2.04	2.02	2.01
26	4.23	3.37	2.98	2.74	2.59	2.47	2.39	2.32	2.27	2.22	2.07	2.05	2.03	2.02	2.00	1.99
27	4.21	3.35	2.96	2.73	2.57	2.46	2.37	2.31	2.25	2.20	2.06	2.04	2.02	2.00	1.99	1.97
28	4.20	3.34	2.95	2.71	2.56	2.45	2.36	2.29	2.24	2.19	2.04	2.02	2.00	1.99	1.97	1.96
29	4.18	3.33	2.93	2.70	2.55	2.43	2.35	2.28	2.22	2.18	2.03	2.01	1.99	1.97	1.96	1.94
30	4.17	3.32	2.92	2.69	2.53	2.42	2.33	2.27	2.21	2.16	2.01	1.99	1.98	1.96	1.95	1.93



BIBLIOGRAPHIE & WEBOGRAPHIE

- [1] <http://www.holcim.ma> ;
- [2] <http://www.casablanca-bourse.co.ma> ;
- [3] Dossier technique de Holcim (MAROC)-cimenterie de Fès, document de laboratoire 2012 ;
- [4] Plan de qualité de Holcim (MAROC) cimenterie de Fès, document laboratoire 2012 ;
- [5] <http://www.fossilraptor.be/fluorite.htm> ;
- [6] ROCHES ET MINÉRAUX INDUSTRIELS AU MAROC. A. El Ouazzani. Journées nationales de l'industrie minérale. Marrakech, 23-25 Novembre 2005 ;
- [7] 780/781 pH/Ion Meter METROHM, Mode d'emploi 8.781.8001FR ;
- [8] http://www.lne.fr/publications/actes_&e_congres_metrologie/81.pdf ;
- [9] Protocole Pour La Validation d'une Méthode d'analyse En Chimie, Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec, DR-12-VMC Édition : 9 juin 2009 ;