

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

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

Introduction

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

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

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

Ce rapport sera organisé en quatre chapitres :

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

Le deuxième chapitre traitera le processus de fabrication du ciment ;

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

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

Et enfin nous terminerons par une conclusion générale

Chapitre I :Présentation de l'entreprise

📍Présentation de l'entreprise

Présentation du service qualité carrière environnement

I. Présentation de l'entreprise :

1. Groupe italcementi :

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

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

2. Ciment du Maroc :

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

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



Figure 1 : répartition des cimenteries au Maroc

3. Cimenterie de Safi :

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

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

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

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

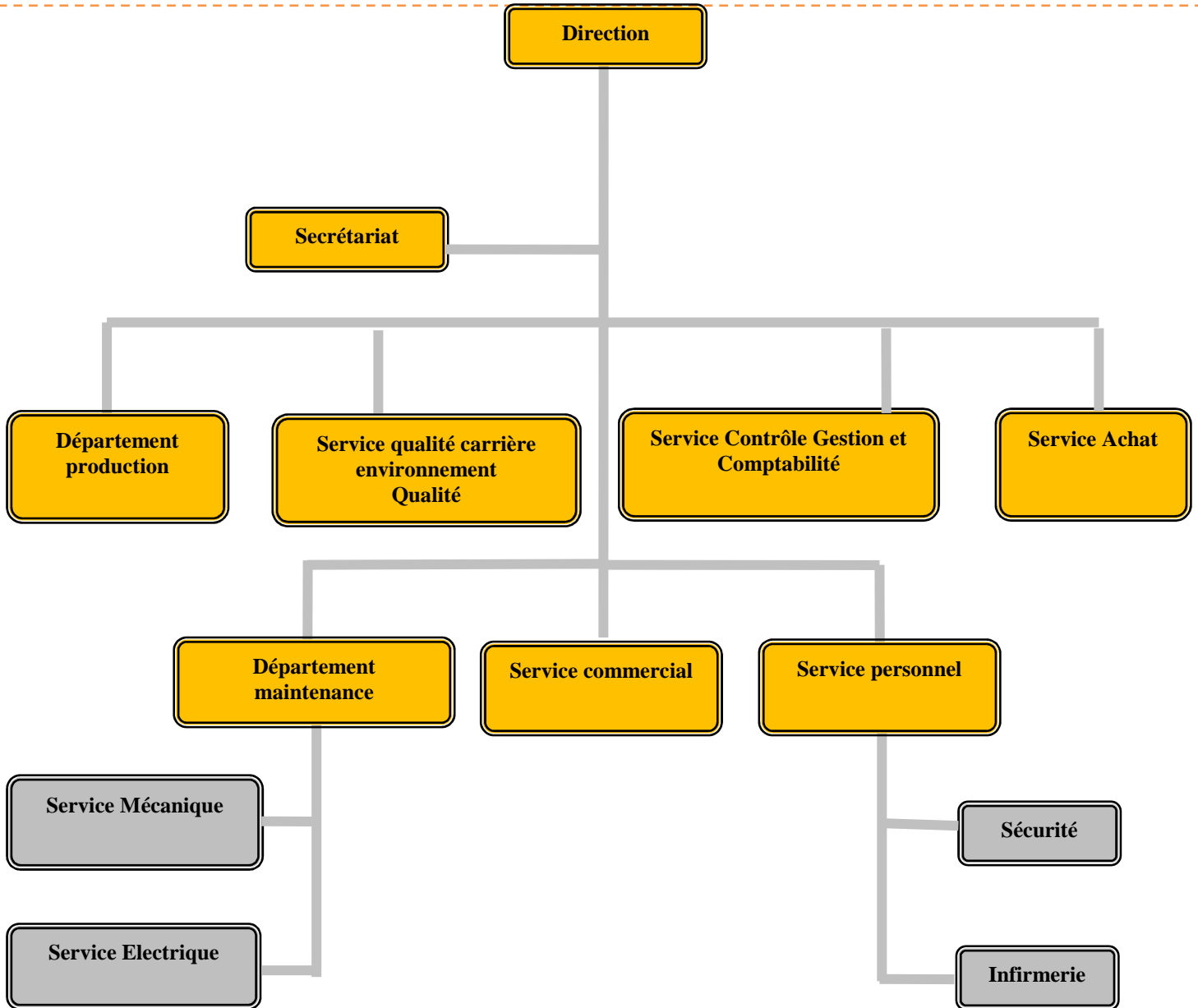


Figure2 : organigramme de la cimenterie de Safi

II. Présentation du service qualité carrière environnement :

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

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

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

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

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

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

Les différents contrôles effectués sont :

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

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

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

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

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

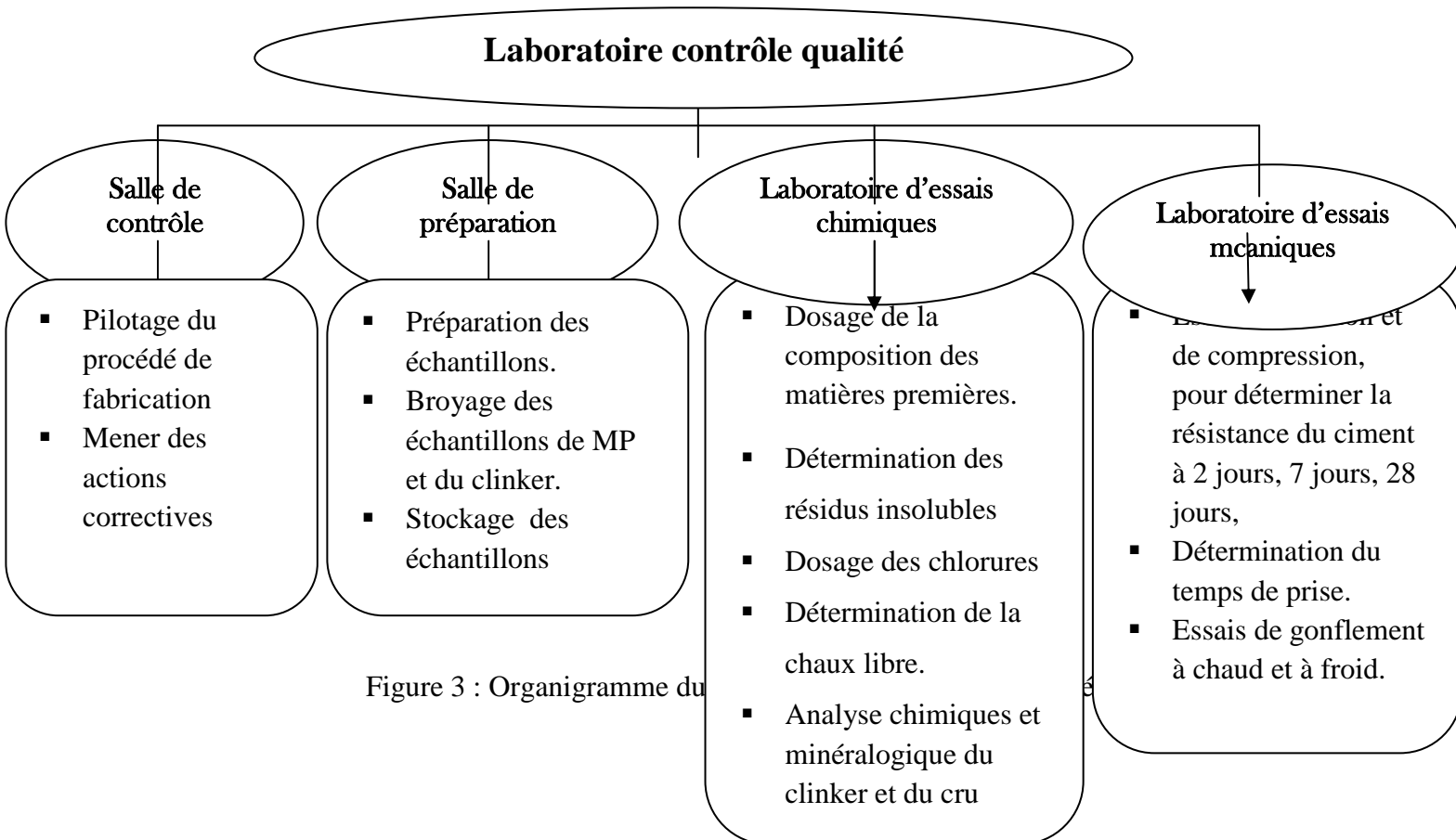


Figure 3 : Organigramme du

Chapitre II:Processus de fabrication du ciments

- ① Préparation de la matière première
- ② Préparation de cru
- ③ Production du clinker
- ④ Procédés de la cuisson
- ⑤ Production du ciment

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

I. Préparation de la matière première :

1. Extraction :

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

2. Concassage :

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

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

3. Le stockage et la pré homogénéisation :

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

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

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

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

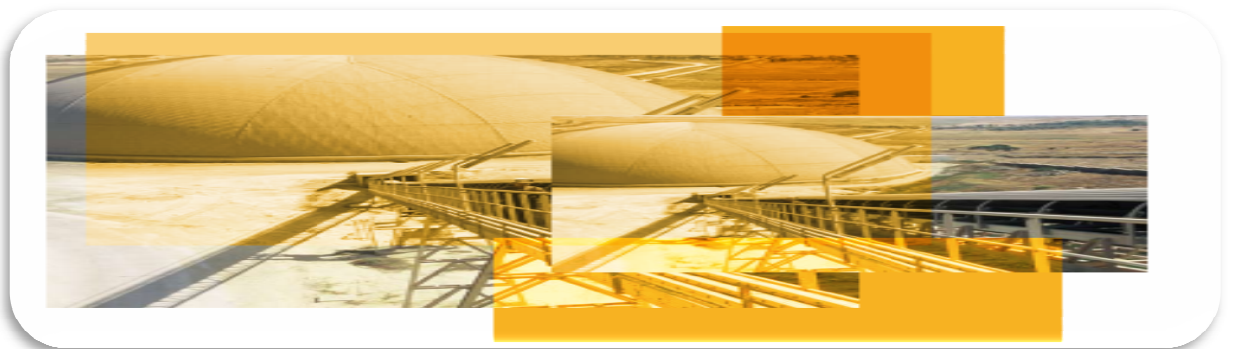


Figure 4 : dôme de pré homogénéisation

II. Préparation de cru :

1. Ajout cru :

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

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

2. Broyeur à cru

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

III. Production du clinker :

1. L'homogénéisation :

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

2. Traitement thermique de la farine :

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

IV. Procédés de la cuisson :

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

1. Le préchauffage :

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

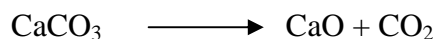
partielle du cru. Il se fait dans une tour de 5 étages de 84 mètres de hauteur, équipée de cyclones dernière génération à faible dépression. La matière, sous forme d'une poudre, est introduite dans la partie supérieure et mise en suspension dans les gaz chauds, puis séparée avant de descendre par gravité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



Figure 5 : Four rotatif

2. La décarbonatation :

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



3. La clinkerisation :

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

Le clinker se compose essentiellement de quatre principaux minéraux : C₃S , C₂S , C₃A et C₄AF présenté dans le tableau suivant :

Notation des cimentiers :

Les composés utilisés étant en nombre réduit, sous forme, en général d'oxyde, avec les lettres suivantes : A pour Al₂O₃, S pour SiO₂ , C pour CaO, F pour Fe₂O₃.

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

Tableau 1 : principaux constituants du clinker

4. Le refroidissement :

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

V. Production du ciment :

1. Broyage de clinker :

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

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

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



Figure 6 : broyeur à boulets

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

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

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

Les différentes classes du ciment :

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

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

CPJ 35 et CPJ 45 : le ciment portland.

CPA 55 : le ciment portland artificiel.

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

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

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

2. Expédition :

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

3. Ensachage :

Ensachage en sac :

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

Ensachage en vrac :

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

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

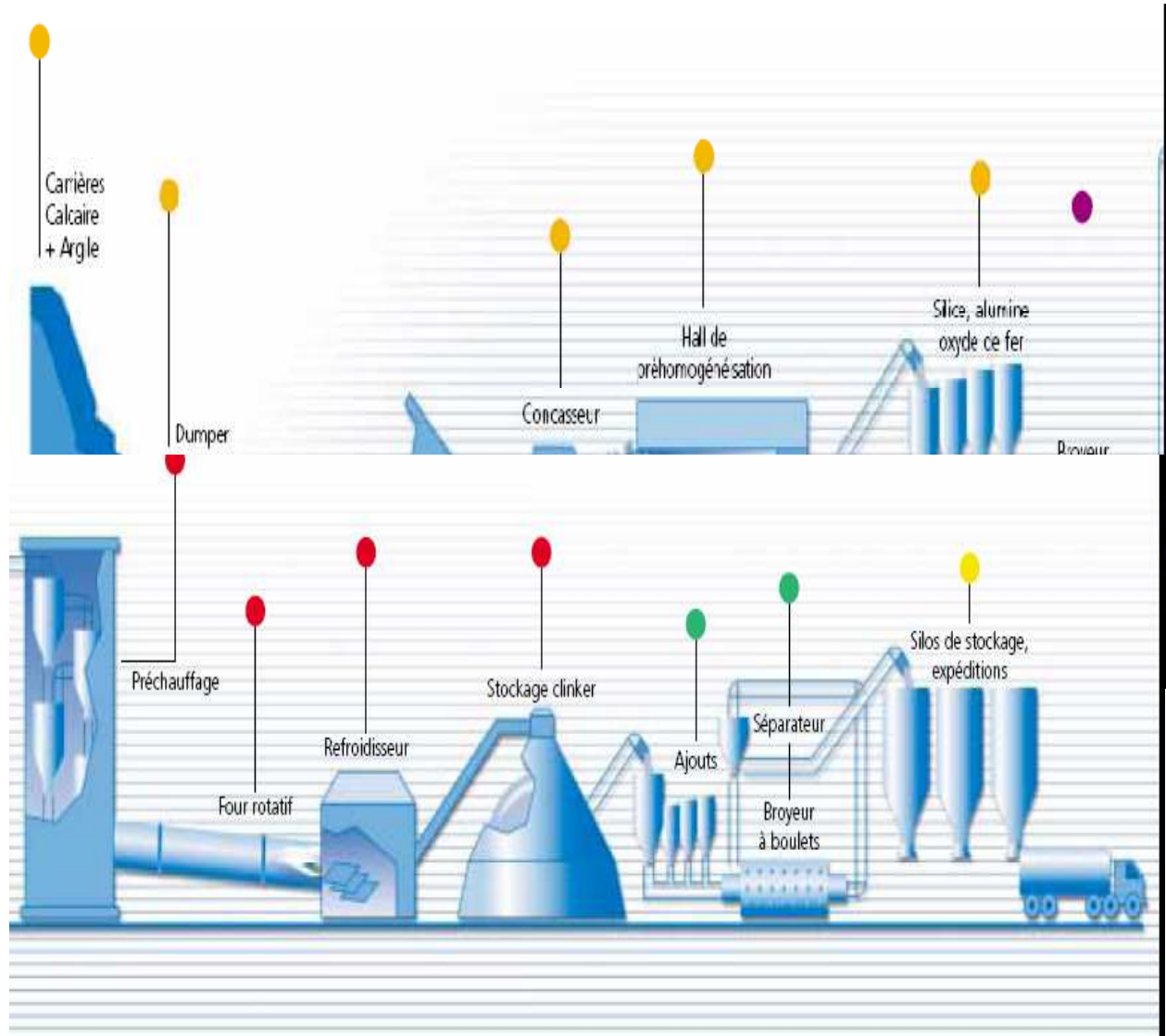


Figure 7: processus de fabrication du ciment

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

Introduction

Etude bibliographique

Résultats et discussion

I. Introduction :

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

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

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

II. Etude bibliographique :

1. Présentation de la validation analytique :

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

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

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

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

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

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

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

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

Tableau 2 : vocabulaire relatif à la validation

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

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

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

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

Tableau 3 : formules relatives à la validation

2. La spectrométrie de fluorescence X :

2.1 Principe de la spectrométrie de fluorescence X:

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

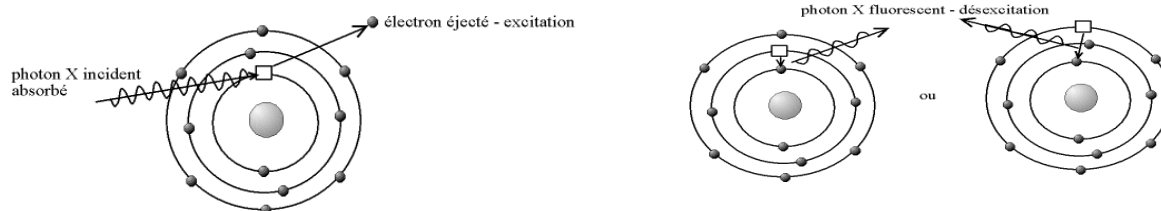


Figure 8 : Ionisation par effet photoélectrique

figure 9 : Désexcitation par émission fluorescente

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

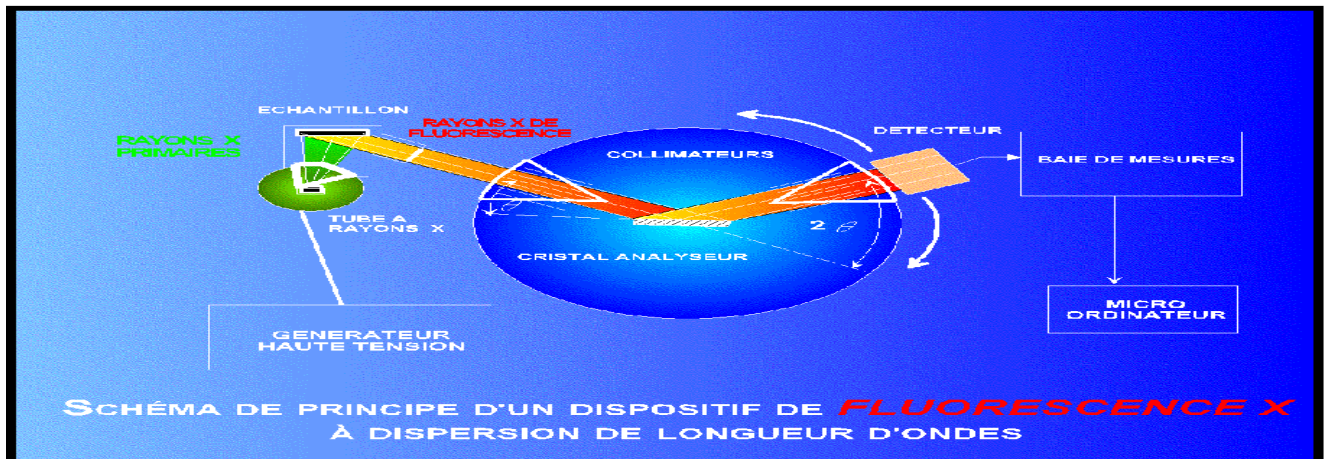


Figure 10 : Schéma de principe d'un appareil de fluorescence X dispersif en longueurs d'onde

2.2 analyse au sein du laboratoire :

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

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

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

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

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

III. Résultats et discussion :

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

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

1. Principe :

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

2. la linéarité :

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

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

linéarité : concentrations, intensité et coefficients de corrélations

Organisation des essais

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

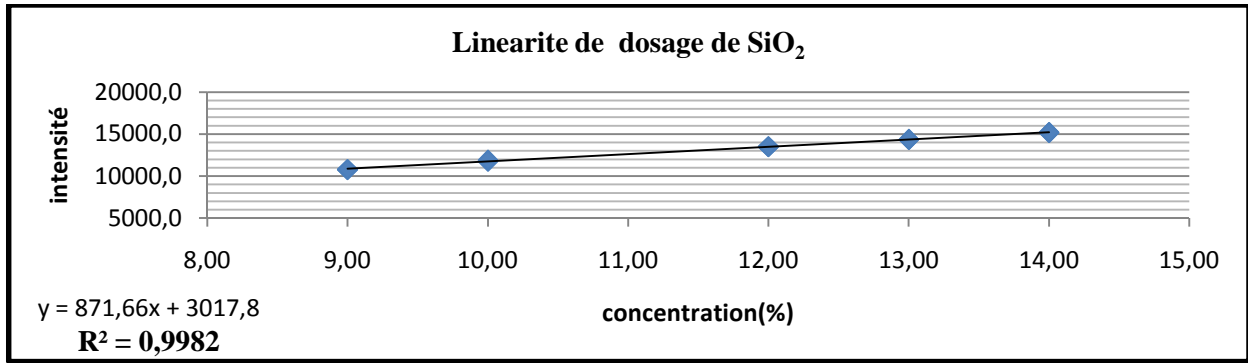
Les données expérimentales, exprimées en intensité pour chaque élément sont regroupées dans le tableau ci-dessous :

SiO_2	$\%$	9	10	12	13	14
	<i>Intensité</i>					
	<i>Serie 1</i>	10752,8	11827,4	13487,6	14371,5	15156,5
	<i>serie 2</i>	10780,9	11729,8	13477,0	14319,6	15173,2
CaO	$\%$	51,50	47,80	46,00	44,40	43,80
	<i>Intensité</i>					
	<i>Serie 1</i>	189981,2	171738,2	163688,8	155087,9	151908,2
	<i>serie 2</i>	189402,7	171814,1	163501,4	155125,0	151703,6
MgO	$\%$	0,4	0,6	0,8	1,1	1,3
	<i>Intensité</i>					
	<i>Serie 1</i>	674,8	709,5	757,1	808,7	834,6
	<i>serie 2</i>	641,2	666,3	729,8	770,6	804,4
SO_3	$\%$	0,3	0,5	0,8	0,9	1,0
	<i>Intensité</i>					
	<i>Serie 1</i>	761,5	888,7	1069,1	1154,2	1192,3
	<i>serie 2</i>	713,0	889,6	1083,4	1151,3	1191,4
K_2O	$\%$	0,3	0,5	0,8	0,9	1,0
	<i>Intensité</i>					
	<i>Serie 1</i>	4114,1	9139,3	11638,0	15364,6	16943,8
	<i>serie 2</i>	4201,7	10242,7	11660,6	15388,3	16989,9
Al_2O_3	$\%$	0,9	1,3	2,2	2,5	3,3
	<i>Intensité</i>					
	<i>Serie 1</i>	430,9	574,6	886,6	955,4	1250,2
	<i>serie 2</i>	446,3	570,9	874,5	970,6	1267,5
	$\%$	0,9	1,3	2,2	2,5	3,3
	<i>Intensité</i>					
	<i>Serie 1</i>	434,5	560,9	888,6	961,7	1258,2
	<i>serie 2</i>	434,5	560,9	888,6	961,7	1258,2

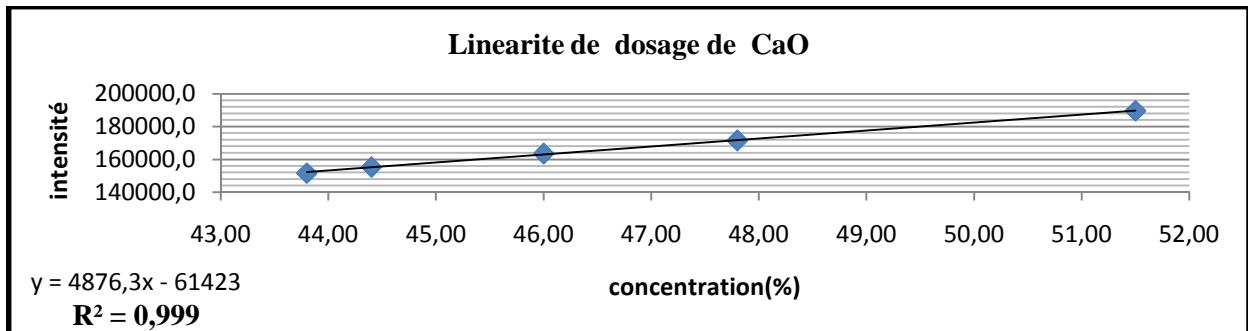
Fe_2O_3	%	0,5	1	1,5	2,1	3,0
	Intensité					
	Serie 1	291,2	533,9	784,9	1077,5	1482,1
	serie 2	296,7	536,6	784,3	1071,2	1481,6
	Serie 3	295,4	540,6	796,0	1090,1	1435,4

Tableau 4 : résultats d'analyses du test de linéarité

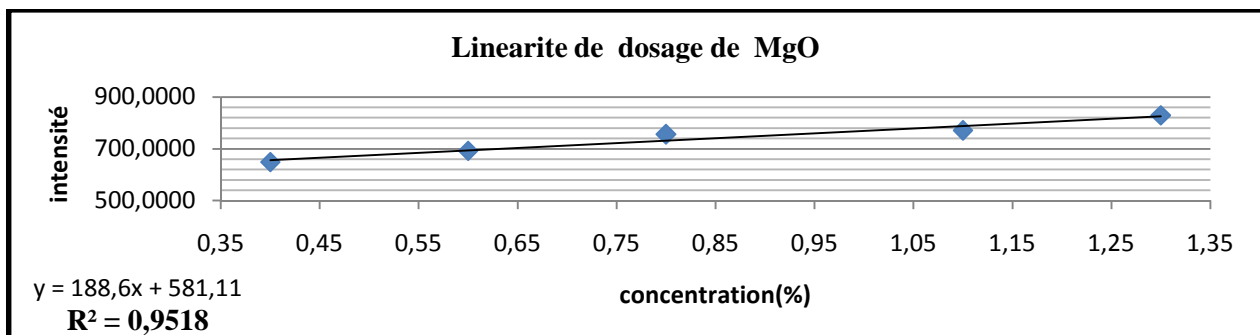
Les droites d'étalonnages des éléments de cru ainsi sont représentés dans les graphes ci-dessous :



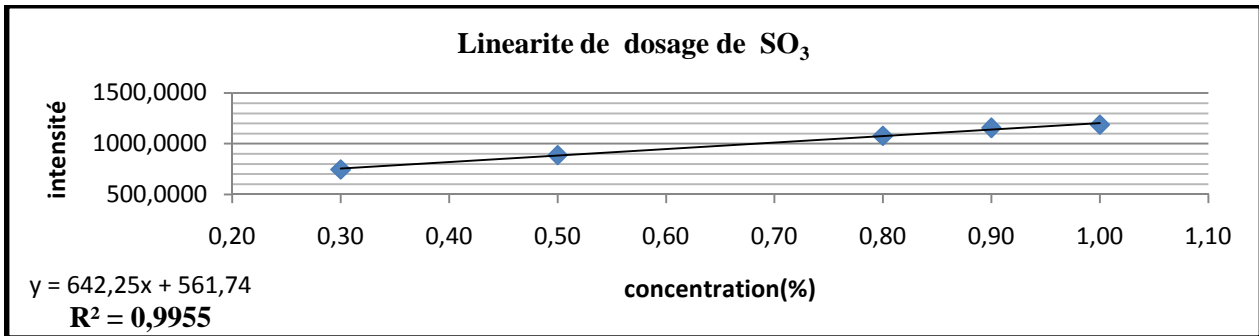
Graphe 1 : droite d'étalonnage de SiO_2



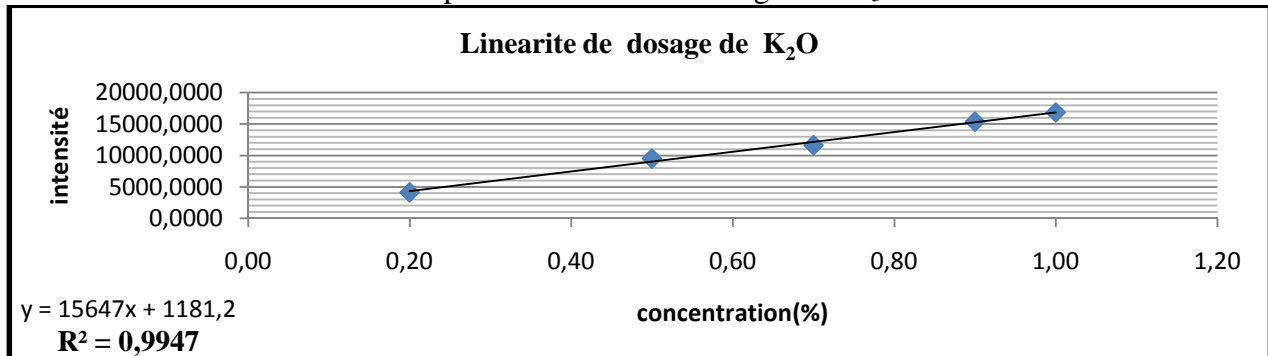
Graphe 2 : droite d'étalonnage de CaO



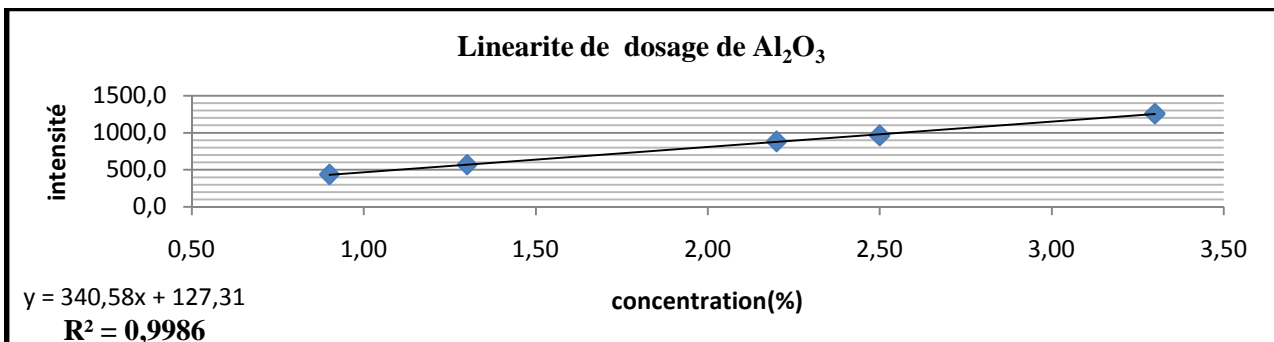
Graphe 3 : droite d'étalonnage de MgO



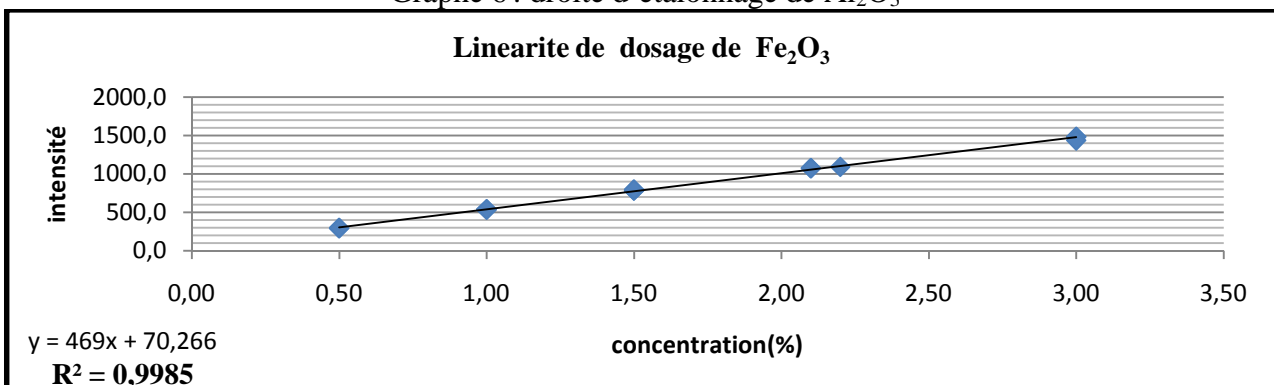
Graph 4 : droite d'étalonnage de SO₃



Graph 5 : droite d'étalonnage de K₂O



Graph 6 : droite d'étalonnage de Al₂O₃



Graph 7 : droite d'étalonnage de Fe₂O₃

Interprétation

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

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

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

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

Tableau 5 : test de linéarité de SiO₂

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

Tableau 6: test de linéarité de CaO

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

Tableau 7: test de linéarité de MgO

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

Tableau 8 : test de linéarité de SO₃

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

Tableau 9 : test de linéarité de K₂O

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

Tableau 10 : test de linéarité de Al₂O₃

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

Tableau 11 : test de linéarité de Fe₂O₃

Interprétation des Résultats

Test sur la régression :

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

Test sur la non-linéarité :

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

3. la limite de détection (L.D) :

Méthode issue de l'étude de la linéarité

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

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

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

Tableau 12 : limites de détections des éléments du cru

4. la limite de quantification (L.O) :

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

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

Tableau 13: limites de quantifications des éléments du cru

5. Domaine d'application

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

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

Tableau 14 : domaine d'application de la méthode

6. Tests de fidélité

Pour évaluer la fidélité on calcule le coefficient de variation de répétabilité et de reproductibilité et on le compare à 2%. Les résultats de vérification de ce critère sont représentés dans les tableaux ci-dessous :



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

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

Tableau 15 : résultats du test de fidélité SiO₂
CaO

Tableau 16 : résultats du test de fidélité

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

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

Tableau 17 : résultats du test de fidélité Al₂O₃
Fe₂O₃

Tableau 18: résultats du test de fidélité

Interprétation

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





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

7. La justesse :

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

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

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

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



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

Tableau 19: résultats du test de justesse

▪ **Interprétation :**

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

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

8. la sensibilité

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

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

Tableau 20: résultats du test de la sensibilité

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

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

9. la robustesse :

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

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

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



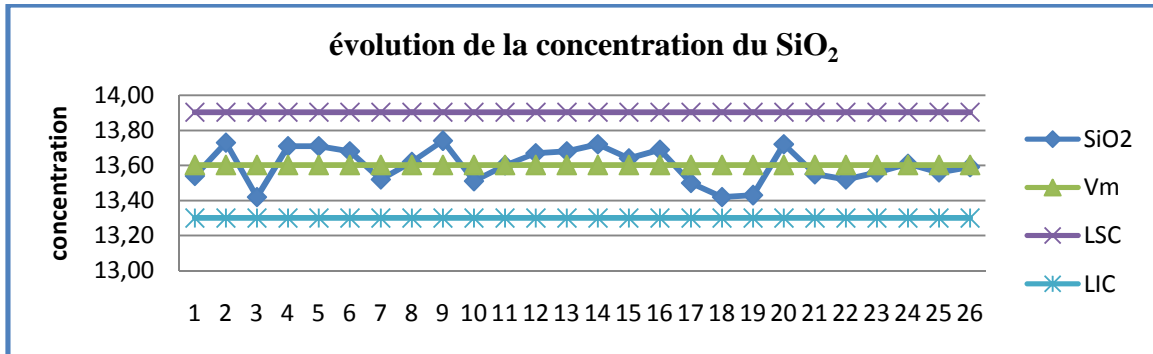
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	K ₂ O
1	13,54	3,62	2,13	42,40	1,03	0,09	0,83
2	13,73	3,68	2,09	42,59	0,92	0,09	0,82
3	13,42	3,54	2,13	42,46	1,10	0,06	0,82
4	13,71	3,56	2,09	42,47	0,93	0,05	0,83
5	13,71	3,63	2,13	42,67	1,09	0,08	0,82
6	13,68	3,61	2,12	42,59	0,96	0,10	0,82
7	13,52	3,60	2,10	42,42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



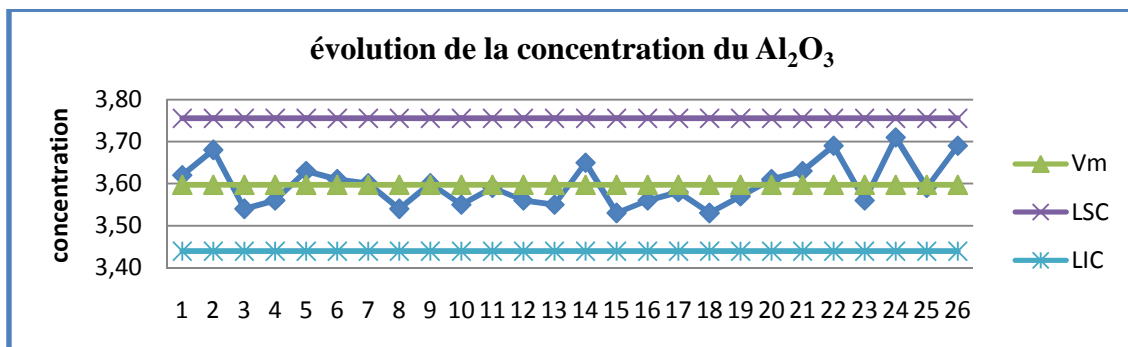
LIC	13,301	3,439	2,030	42,101	0,759	0,027	0,794
-----	--------	-------	-------	--------	-------	-------	-------

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

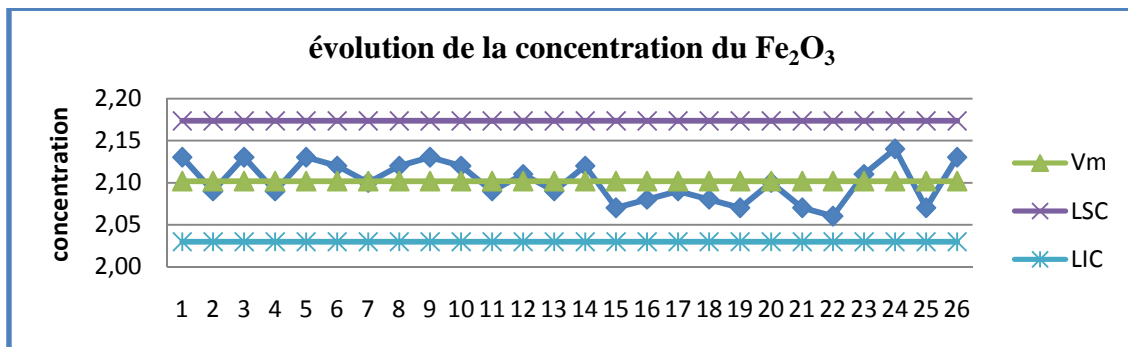
Avec les cartes de contrôles représentés ci-dessous on peut voir l'évolution de la concentration des éléments avec le temps :



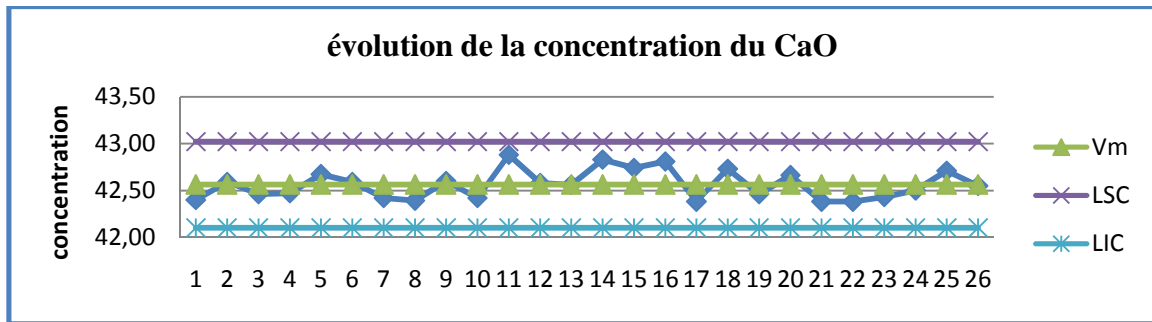
Graph 8 : Carte de contrôle des résultats de SiO₂



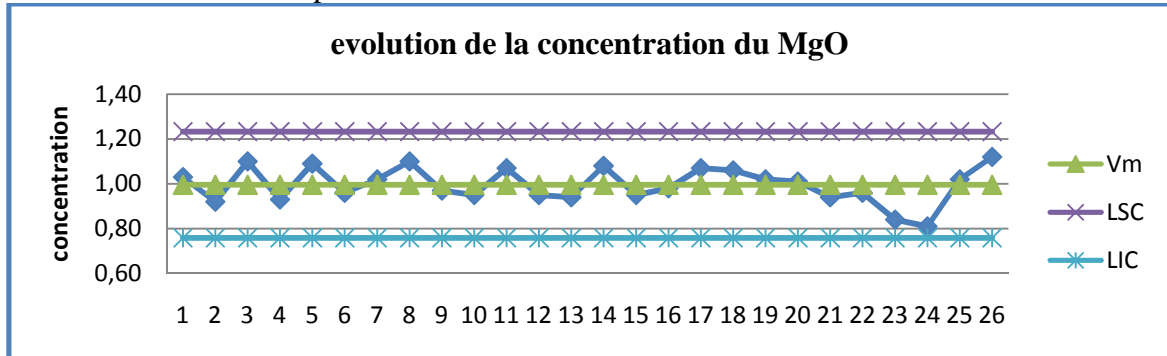
Graph 9 : Carte de contrôle des résultats de Al₂O₃



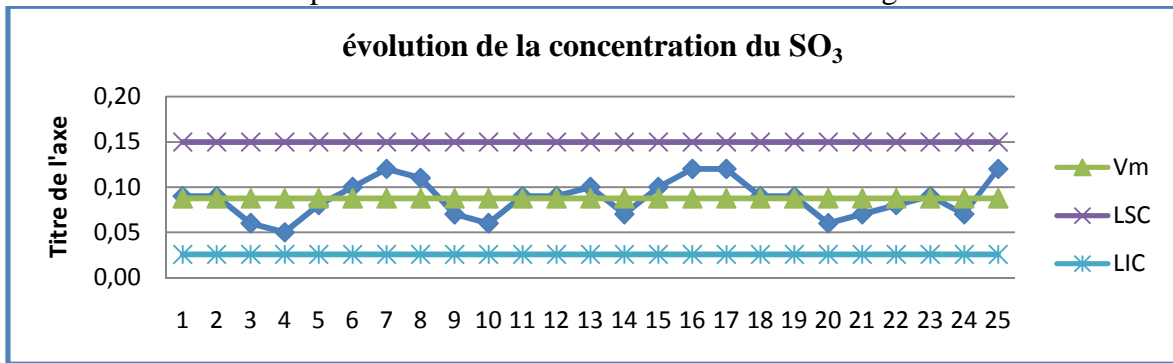
Graph 10 : Carte de contrôle des résultats de Fe₂O₃



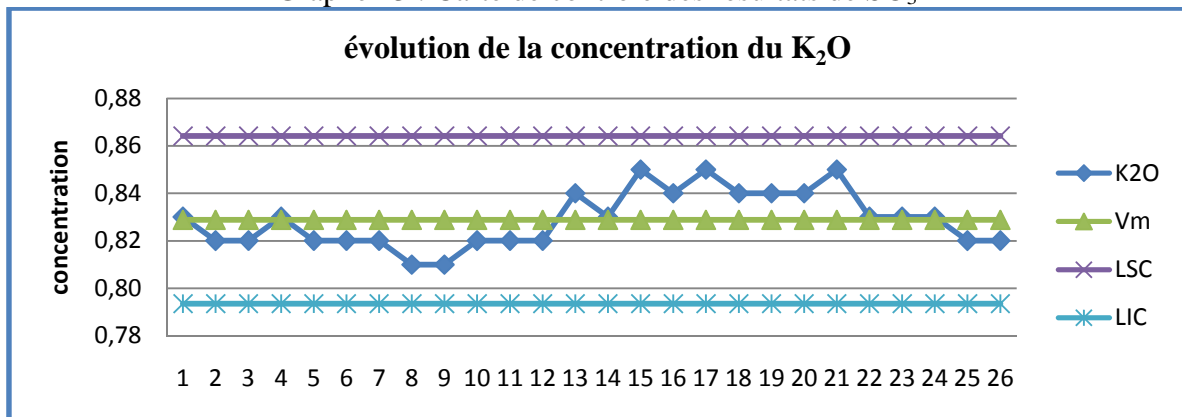
Graph 11 : Carte de contrôle des résultats de CaO



Graph 12 : Carte de contrôle des résultats de MgO



Graph 13 : Carte de contrôle des résultats de SO₃



Graph 14 : Carte de contrôle des résultats de K₂O

Interprétation



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

Donc la méthode est globalement robuste.

Conclusion :

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

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

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

La méthode est sensible aux faibles variations de concentration.

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



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

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



I. Introduction :

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

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

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

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

II. Présentation des tests statistiques :

1. Test de normalité :

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

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

La règle du test est la suivante :

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

2. Test d'homogénéité des variances :

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

Test de Fisher:

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

* Intérêt de la comparaison de deux variances :

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



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

* **Méthode de comparaison :**

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

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

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

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

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

3. Test d'homogénéité des moyennes :

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

Test de student :

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

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

* **Méthode de comparaison :**

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

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

$$\text{Avec } S^2 = \frac{\nu_1 S_1^2 + \nu_2 S_2^2}{\nu_1 + \nu_2}$$

$\nu_1 = n_1 - 1$ est le ddl de la population 1 et n_1 est le nombre de mesure.

$\nu_2 = n_2 - 1$ est le ddl de la population 2 et n_2 est le nombre de mesure.



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

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

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

III. Résultats et discussion :

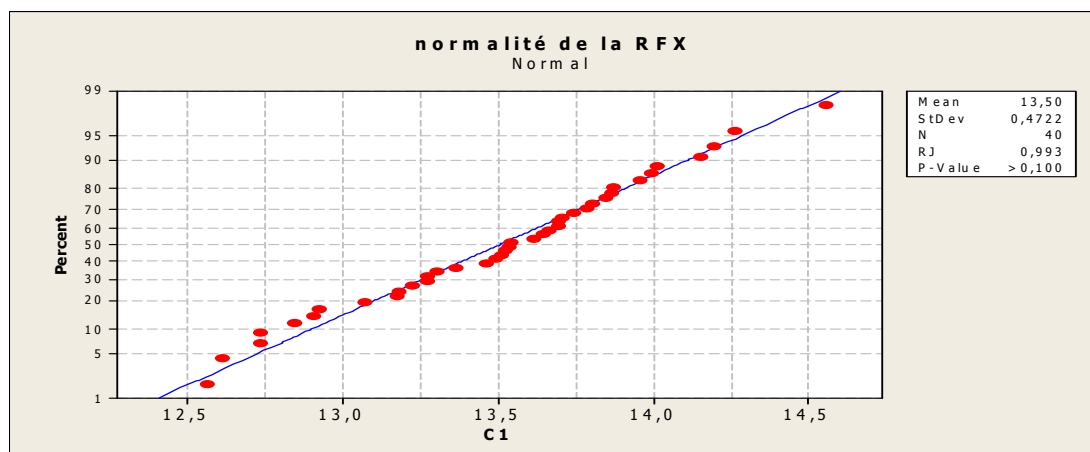
1. Test de normalité :

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

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

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

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



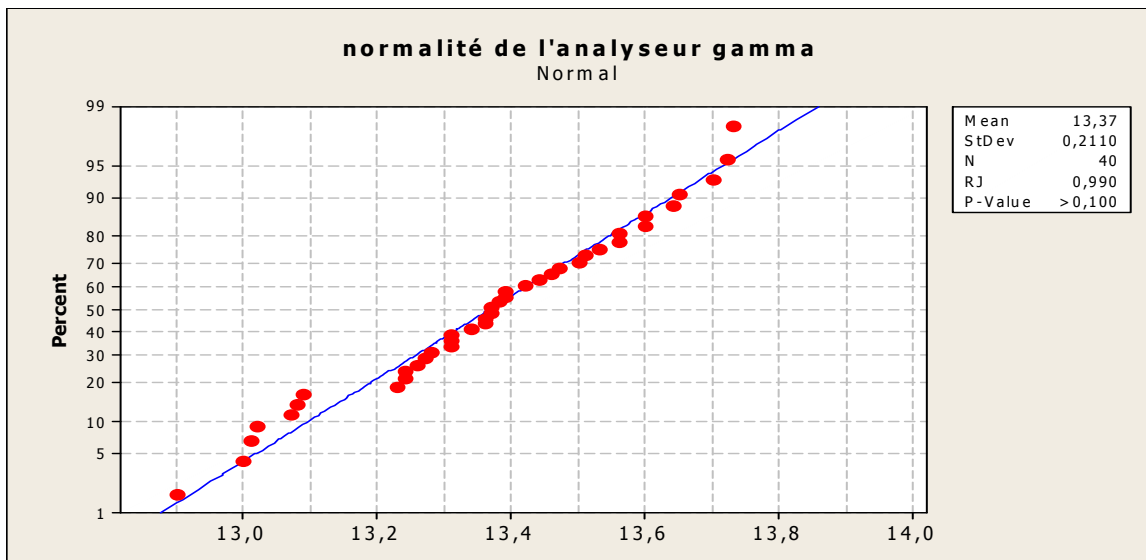
Graphe 15 : droite du test de Shapiro-wilk de SFX



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

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

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



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

Les deux populations étudiées suivent une loi de distribution normale puisque p-value est supérieur à α . On a fait se test pour tout les éléments du cru et on a les mêmes résultats

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

2. Homogénéité des variances et des moyennes :

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

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

Tableau 24 : résultats d'analyse du cru par SFX

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



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

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

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

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

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

Tableau 26: résultats test Fisher et student de SiO₂ Tableau 27: résultats test Fisher et student de Al₂O₃

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

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



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

Tableau 28: résultats test Fisher et student de Fe₂O₃

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

Tableau 29: résultats test Fisher et student de CaO

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

Tableau 30 : résultats test Fisher et student de MgO

Tableau 31: résultats test Fisher et student de SO₃

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

Tableau 32: résultats test Fisher et student de K₂O

Interprétation :

Les résultats des test de student et Fisher montrent que :

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

t < t critique, les deux sont homogènes.

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



Conclusion :

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



Conclusion

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

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

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

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

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



Annexe



(1) Test d'ANOVA

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

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

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

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

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

Source de variation	Somme des carrés des écarts	ddl	Variance	F calculé	F théorique
Régression	$SCE_I(y)$	1	$s_l^2(y) = \frac{SCE_I(y)}{1}$	$F_l = \frac{s_l^2(y)}{s_e^2(y)}$	Fth(ddl _l ;ddl _e ; α)
Erreur de modèle	$SCE_{nl}(y)$	p-2	$s_{nl}^2(y) = \frac{SCE_{nl}(y)}{p-2}$	$F_{nl} = \frac{s_{nl}^2(y)}{s_e^2(y)}$	Fth (ddl _{nl} ; ddl _e ; α)
Résiduelle	$SCE_e(y)$	P(n-1)	$s_e^2(y) = \frac{SCE_e(y)}{p(n-1)}$		
Totale	$SCE(y)$	np - 1			

Avec :

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

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

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

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

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

SCE_x ; SCE_t : La somme des carrés des écarts de Y;

Ce mode de calcul parer fastidieux c'est pour cela on a utilisé des fonctions excel qui facilite le calcul et donne des résultats précis

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

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

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

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

(2) Table de la Loi de Student

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

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



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

(3) Table : Loi de Fisher-Snedecor

Valeur f de la variable de Fisher-Snedecor F (v1 ; v2)

probabilité 0.05

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



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

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

probabilité 0.01

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

Rapport-gratuit.com

LE NUMERO 1 MONDIAL DES MEMOIRES

Faculté des Sciences et Techniques - Fès

☒ B.P. 2202 – Route d’Imouzzer – FES

☎ 212 (0) 35 60 29 53 Fax : 212 (0) 35 60 82 14



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

