Libellé de l'UE : Métrologie et chimiométrie Semestre *: S2*

Enseignant responsable de l'UE : Benyahia Azzedine

Enseignant responsable de la matière: Benyahia Azzedine

Cours N°2

II.1. Traitement non statistique des incertitudes (erreurs aléatoires)

La méthode la plus rigoureuse d'évaluation des erreurs aléatoires est toujours la méthode statistique, mais elle exige de répéter un nombre de fois significatif l'expérience et ce n'est pas toujours possible. Un manière simple d'appréhender l'incertitude sur un résultat est d'utiliser la combinaison des incertitudes de chaque étape, c'est ce qu'on appelle un calcul d'incertitude. Ce calcul n'est lui aussi pas toujours possible car l'identification d'une "relation expérimentale" qui lie toutes les grandeurs mesurées n'est pas toujours évidente. Par exemple, lors d'un protocole d'expérimentation sur des animaux de laboratoire, seule une méthode statistique permet d'évaluer la précision de la mesure.

1) le calcul d'incertitude :

Il se décompose en 3 étapes:

a) identification de la relation expérimentale qui doit expliciter toutes les grandeurs utilisées:

Exemple 1: une solution C_1= 5,5 10^{-3} mol l^{-1} est préparée à partir d'une solution mère C_2= 10^{-2} mol l^{-1} par une double prise d'essai de v_1= 5 cm^3 et v_2= 0,5 cm^3 complétée à V=10 cm^3.

La relation expérimentale qui explicite le calcul de C_1 permettra de calculer l'incertitude sur C1: $C_1 = \frac{V_1 + V_2}{V} C_2$

b) identification de chacune des incertitudes intermédiaires:

Les incertitudes dépendent du matériel utilisé. Dans l'exemple 1 précédent la solution mère C_2 est une solution commerciale étalon (garantie d'une précision de 0,2%), soit:

C_2= 10^{-2} mol l^{-1} ΔC_2= 0,002 x10^{-2} mol l^{-1} $\Delta C_2/C_2$= 0,2%

v_1 est prélevé par une pipette jaugée de classe A (incertitude relative = 0,2 %) soit:

v_1 = 5 cm^3 Δv_1= 0,01 cm^3 $\Delta v_1/v_1$= 0,2%

v_2 est prélevé par une pipette graduée de 1 cm^3, de classe A (incertitude absolue = 1% du volume total) soit:

v_2 = 0,5 cm^3 Δv_2= 1% de 1 cm^3 soit = 0,01 cm^3 $\Delta v_2/v_2$= 2%

V est obtenu par ajustage d'une fiole jaugée de classe A (incertitude relative = 0,2 %) soit:

V = 10 cm^3 ΔV = 0,02 cm^3 $\Delta V/V$= 0,2%

c) calcul de l'incertitude selon quelques règles simples:

La relation expérimentale est différenciée par rapport à chacune des grandeurs, considérées comme indépendantes. Dans le cas de produits ou de quotients il est rapide d'effectuer cette différenciation en passant par les logarithmes.

Pour l'exemple 1, on trouve:

$$\frac{dC_1}{C_1} = \frac{dv_1}{(v_1+v_2)} + \frac{dv_2}{(v_1+v_2)} + \frac{dC_2}{C_2} - \frac{dV}{V}$$

Si nécessaire il faut regrouper les termes correspondants à la même variable.

Le passage aux incertitudes correspond au passage à la plus grande valeur possible en valeur absolue de tous les coefficients multiplicatifs, soit ici:

$$\frac{\Delta C_1}{C_1} = \Delta v_1\left|\frac{1}{(v_1+v_2)}\right| + \Delta v_2\left|\frac{1}{(v_1+v_2)}\right| + \Delta C_2\left|\frac{1}{C_2}\right| + \Delta V\left|-\frac{1}{V}\right|$$

ou encore si les quantités sont positives:

$$\frac{\Delta C_1}{C_1} = \frac{\Delta v_1}{(v_1+v_2)} + \frac{\Delta v_2}{(v_1+v_2)} + \frac{\Delta C_2}{C_2} + \frac{\Delta V}{V}$$

L'application numérique donne:

$\Delta C_1/C_1$ = 0,01/5,5 + 0,01/5,5 + 0,2/100 + 0,2/100 Å 0,8 % (on arrondit toujours à la valeur supérieure).

ΔC_1= 0,044 x 10^{-3} mol l^{-1}.

soit en conclusion:

C_1 = 5,50 x 10^{-3} ± 0,05 10^{-3} mol l^{-1} ou encore C_1 = (5,50 ± 0,05) 10^{-3} mol l^{-1}.

Ce type de calcul est facilité par des règles simples qui se démontrent aisément à partir de ce qui précède: L'incertitude absolue sur une somme algébrique de mesures est la somme des incertitudes absolues sur chacun des termes.

Exemple 2: pour la relation expérimentale A = a-b+2c on trouve $\Delta A = \Delta a + \Delta b + 2\Delta c$

L'incertitude relative sur le produit ou(et) le quotient de mesures indépendantes est la somme des incertitudes relatives (affectés des coefficients nécessaires).

Exemple 3: pour la relation expérimentale: X = (2u + 1) yz2

$$X = (2u+1)\sqrt[3]{\frac{y}{z^2}}$$

le calcul par les logarithmes donne:

$$\frac{\Delta X}{X} = \frac{2\Delta u}{2u+1} + \frac{1}{3}\left(\frac{\Delta y}{y}\right) + \frac{2}{3}\left(\frac{\Delta z}{z}\right)$$

Exemple 3: détermination de la résistivité électrique ρ du cuivre.

• Identification de la loi expérimentale : un fil électrique de diamètre d, de longueur l et de résistance électrique R est réalisé en cuivre dont la conductivité électrique est donnée par :

$$\rho = \frac{\pi}{4} R \frac{d^2}{l}$$

*Identification des incertitudes intermédiaires : les résultats des mesures nous donnent

d = (0,30±0,01)mm, l = (2±0,001) m et R = (0,4562±0,0002) Ω.

*Calcul de l'incertitude sur la résistivité électrique. Le théorème des incertitudes relatives donne :

$$\frac{\Delta\rho}{\rho} = 2\frac{\Delta d}{d} + \frac{\Delta l}{l} + \frac{\Delta R}{R}$$

Les trois termes intervenant dans le calcul sont d'importance inégale. En effet nous avons : $2\Delta d/d=7.10^{-2}$, $\Delta l/l=5.10^{-4}$ et $\Delta R/R=3.10^{-4}$. Nous pouvons donc négliger $\Delta l/l$ et $\Delta R/R$ devant $\Delta d/d$. Donc : $\Delta r/r = 2\Delta d/d = 7.10^{-2}$.

• Présentation finale du résultat : le calcul de ρ peut alors être effectué en prenant π = 3,14.

Nous obtenons : ρ = (1,6 ± 0,1).10-8 Ω.m.

Pour améliorer la mesure de ρ, il faut diminuer si possible l'incertitude sur la mesure du diamètre du fil. Il est alors inutile de mesurer l et surtout R avec une aussi grande précision.

2) Présentation de résultats:

Lors de la présentation finale d'un résultat il est important d'accorder le nombre de chiffres significatifs à la précision déterminée. Dans le cas ou une incertitude n'est pas explicitement donnée, les scientifiques admettent le niveau du dernier chiffre significatif comme ordre de grandeur de l'incertitude.

Exemple 4: Vous trouvez dans une table de constantes:

A = 23,0 unité. Vous interprétez que A est connu à ± 0,1 ou 0,2 unité près (incertitude relative Å 0,5 à 1%)

B = 0,007 unité. Vous interprétez que B est connu à ± 0,001 unité près (incertitude relative Å 15%)

C = 59000 unité. Vous interprétez que C est connu à ± 1000 unité près (incertitude relative Å 1,7%). Ceci ne transmet qu'un ordre de grandeur de l'incertitude mais c'est déjà important.

II.2 Détection des erreurs instrumentales :

La réponse de la plupart des instruments souffre des variations due à l'usage, la corrosion ou au mauvais usage de l'appareil. Pour cela il est conseillé de calibrer périodiquement les instruments. Les erreurs déterminées étant difficiles de détecter, plusieurs manières permettent leur détection:

II.2.1 Analyse d'un matériel de référence :

Les erreurs instrumentales d'une méthode peuvent être vérifiées par analyse des échantillons synthétiques de composition connue et de matrice identique à celle de l'échantillon. Cet échantillon synthétique étant souvent impossible à préparer, le matériel de référence certifié SRMs est un produit commercialisé par le NIST (National Institute of Standards and Technology). Ce matériel doit reproduire un résultat certifié connu pouvant servir de référence pour la comparaison aux résultats expérimentaux.

II.2.2 Détermination en blanc :

Il est possible de détecter les erreurs constantes qui affectent les mesures expérimentales par une détermination à blanc. Il s'agit d'analyser des échantillons blancs (en absence d'analyte et traités de manière similaire au traitement de l'échantillon). Le résultat obtenu est utilisé pour corriger la mesure de l'échantillon. Le résultat étant diffèrent à zéro indique la présence d'une erreur systématique. Les déterminations à blanc sont utiles pour trouver les erreurs provenant des contaminants présents dans les réactifs solvants et récipients, avec lesquels l'échantillon et blancs ont été préparés. Ces blancs permettent aussi de corriger les résultats de volume de titrage, nécessaire pour provoquer un changement de couleur correspondant au point final.

II.2.3 Analyse indépendante:

Quand on ne dispose pas d'échantillons de composition connue, il est important de réaliser une analyse avec une autre méthode analytique différente et de fiabilité garantie.

Une comparaison entre différents laboratoires, différentes personnes pour analyser le même échantillon et avec la même méthode est possible d'envisager.

II.4 Minimisation des erreurs instrumentales:

La précision peut être affectée par l'échantillonnage, la préparation de l'échantillon et l'étalonnage. Pour garantir une bonne précision durant l'analyse, il est important de minimiser les erreurs qui peuvent surgir durant l'étape de mesure. Les erreurs personnelles peuvent être minimisées en travaillant minutieusement et rigoureusement, en vérifiant systématiquement les lectures des instruments ainsi que les annotations quotidiennes et les calculs. Pour minimiser les erreurs systématiques, plusieurs méthodes peuvent être utilisées:

II.4.1 Séparation:

Le nettoyage de l'échantillon se fait par les méthodes de séparations, pour éliminer les interférences présentes dans la matrice et qui peuvent erronées les résultats. La filtration, la précipitation, la dialyse, la volatilisation, l'extraction et la chromatographie sont des techniques de séparation. Cette méthode a l'inconvénient de la possibilité de dégradation de la sensibilité et la détectabilité de l'analyte.

II.4.2 Saturation, modification de la matrice et agent masquant:

La méthode de saturation implique l'ajout des interférents au blanc, aux étalons et à l'échantillon, pour que l'effet de l'interférence devient indépendant de la concentration original de l'interférent dans l'échantillon. La modification de la matrice implique l'ajout d'une quantité suffisante d'espèce, qui n'est pas essentiellement un interférent, au blanc, aux étalons et à l'échantillon, jusqu'à l'obtention d'une réponse analytique indépendante de la concentration des interférents. L'agent masquant ajouté à l'échantillon, réagit sélectivement avec l'interférent pour former un complexe qui n'interfère pas. L'ajout de ces espèces doit être fait en prenant en considération que ces espèces ne contiennent pas de l'analyte, ni apportent d'autres espèces interférentes.

II.4.3 La dilution:

Cette méthode est utilisée quand l'interférent ne produit pas d'effet au-dessous de certain niveau de concentration. L'effet d'interférence est tout simplement minimisé par dilution, mais tout en prenant précaution de ne pas perdre la détectabilité de l'analyte.

II.4.4 Méthode de standard interne:

L'étalonnage interne, reposant sur l'ajout dans les solutions étalons et échantillon d'une espèce de référence, permet de corriger l'écart à la linéarité de la droite d'étalonnage. Le signal de réponse n'est pas celui de l'analyte seul, mais le rapport du signal de l'analyte sur le signal de l'espèce de référence en fonction de la concentration de l'analyte.

II.5 Chiffres significatifs:

Le nombre de chiffres significatifs indique la précision d'une mesure physique. Les chiffres significatifs d'une mesure sont les chiffres certains et le premier chiffre incertain.

Par exemple : 12 345 a cinq chiffres significatifs. Le premier chiffre incertain est le 5. On rencontre fréquemment dans une calculatrice des valeurs telles que 12.43, avec quatre chiffres significatifs. Par convention il s'agit d'une valeur abrégée pour 12.43 ± 0.01. Tout nombre entier diffèrent de zéro est toujours considère comme un chiffre significatif.

II.5.1 Zéros:

II y a trois catégories de zéros:

 les zéros du début ;

 les zéros captifs ;

 les zéros de Ia fin.

a) Les zéros du début : Ce sont les zéros qui précèdent tous les chiffres différents de zéro. Ce ne sont pas des chiffres significatifs. Ainsi, dans le nombre 0.0025, les trois zéros ne servent qu'à indiquer Ia position de Ia virgule décimale. Ce nombre ne possède donc que deux chiffres significatifs.

b) Les zéros captifs: Ce sont les zéros placés entre deux chiffres différents de zéro. Ce sont des chiffres significatifs. Dans Je nombre 1.008, par exemple, il y a quatre chiffres significatifs.

b)Les zéros de Ia fin: Ce sont les zéros placés à Ia droite du nombre. Si le nombre comporte une virgule décimale, les zéros de la fin sont significatifs. Ainsi, la valeur 0.8500 g comporte 4 chiffres significatifs. Mais si le nombre ne comprend pas de virgule décimale, les zéros peuvent ou non être significatifs, selon le contexte. Ainsi, la valeur 200 mL pourrait avoir un chiffre significatif (le chiffre 2), deux chiffres significatifs (20) ou 3 chiffres significatifs (200) selon Ia précision avec laquelle a été faite Ia mesure.

Exemple 5 : 0.00306 contient 3 chiffres significatifs

1.340 contient 4 chiffres significatifs

0.04020 contient 4 chiffres significatifs

Les nombres entiers contiennent un nombre infini de chiffres significatifs. Ces chiffres ne proviennent pas d'une mesure mais d'un comptage.

2.000 à 4 chiffres significatifs, 5.06 à 3 chiffres significatifs tandis que 0.002 n'a qu'un chiffre significatif. En effet, la position des 0 nous indique s'ils sont significatifs ou pas : Les zéros à l'extrême gauche d'un nombre ne sont pas significatifs.

Le cas des **nombres entiers** tels : 400, 1 000, 10 peut prêter à confusion :

□ si le résultat d'une mesure donne 400 et qu'un seul chiffre est significatif alors le résultat final peut être écrit 4 × 102 ou encore 0,4 × 103 ;

□ si deux chiffres sont significatifs alors le résultat final peut être écrit 4,0 × 102 ou encore 0,40 × 103 ;

□ si trois chiffres sont significatifs alors le résultat final peut être écrit 4,00 × 102 ou encore 0,400 × 103 ou encore 400 ;

□ si quatre chiffres sont significatifs alors le résultat final peut être écrit 4,000 × 102 ou encore 0,400 0 × 103 ou encore 400,0.

Selon la façon dont il est écrit, le nombre de chiffres significatifs varie.

II.5.2 Addition ou soustraction:

Après une addition ou une soustraction, le résultat ne doit pas avoir plus de décimales que le nombre qui en comporte le moins.

Exemple 6: On calcule la masse M du thiosulfate de sodium pentahydrate $Na_2S_2O_35H_2O$, avec M(Na) = 23.0 g/mol, M(O) = 16.0 g/mol, *M*(S) = 32.05 g/mol, M(H) = 1.008 g/mol : $M(Na_2S_2O_35H_2O)$ = 248.2 g/mol car M(Na) et M(O) sont connus au dixième de gramme par mole ; ils imposent donc leur précision.

II.5.3 Multiplication ou division :

Après une multiplication ou une division, le résultat ne doit pas avoir plus de chiffres significatifs que la valeur la moins précise.

II.5.4 Arrondissement:

Le dernier chiffre n'est pas un 5 : deux situations possibles : On veut arrondir le nombre 12.1X à 3 chiffres significatifs :

 Si X = 1, 2, 3 ou 4 ; alors le nombre est arrondi à 12.1 Si X = 6, 7, 8 ou 9 ; alors le nombre est arrondi à 12.2

 Si le dernier chiffre est le 5 : trois situations possibles :

On veut arrondir le nombre 12.X5 à 3 chiffres significatifs :

 Si X est pair, et qu'il n'y a aucun chiffre après le 5, ou seulement des 0, alors le nombre est arrondi à 12.X. (ex : 12.25 arrondi à 12.2)

 Si X est pair, et qu'il y a d'autres chiffres, le nombre est arrondi en augmentant d'une unité le chiffre X. (ex : 12.2501 arrondi à 12.3)

 Si X est impair, dans tous les cas le nombre est arrondi en augmentant d'une unité le chiffre X. (ex : 12.15 arrondi à 12.2)

Références:

- Cours et exercices de chimiométrie. Dr. HAMIDA. S.
- Notions de base sur les incertitudes et le traitement des données expérimentales en physique, chimie, biologie. Christian BOURDILLON, Coordinateur, version Juillet 2001
- Notion d'erreurs et d'incertitudes en sciences expérimentales. Jean-Marie BIANSAN, Stephane BLAT, Carole NICOULES, Jean-François OLIVE. Version 2017