

Chapitre II : Processus d'étalonnage monovariabile

Dans le vaste domaine de la science, de la technologie et de la production industrielle, l'exactitude des mesures constitue une exigence fondamentale. Que ce soit dans un laboratoire de recherche, une unité de fabrication ou dans des applications du quotidien, des mesures fiables et traçables sont indispensables pour garantir la qualité, la sécurité et la conformité des produits ainsi que des procédés.

Dans toute démarche analytique, une mesure expérimentale n'a de valeur que si elle est précise, traçable et interprétable de manière quantitative. Les instruments de laboratoire tels que le spectrophotomètre, le chromatographe, le pH-mètre ou le conductimètre délivrent des signaux physiques qui doivent être correctement reliés à une grandeur réelle, le plus souvent une concentration.

C'est dans ce contexte qu'intervient l'étalonnage, étape essentielle qui permet d'établir une relation entre le signal mesuré par l'instrument et la valeur réelle de la grandeur étudiée, assurant ainsi la validité et la fiabilité des résultats obtenus.

Ce chapitre présente :

- 1- Définition et importance de l'étalonnage
- 2- Les trois principales étapes de l'étalonnage (choix du standard, gamme, validation ...).
- 3- Optimisation et bonnes pratiques expérimentales.

1. Définition et importance de l'étalonnage

A. Définition de l'étalonnage

Selon le Vocabulaire International de Métrologie (VIM), l'étalonnage est une opération effectuée dans des conditions spécifiées afin d'établir la relation entre les indications fournies par un instrument de mesure et les valeurs correspondantes données par des étalons de référence. Il consiste à comparer les résultats obtenus à une valeur connue et reconnue, dans le but de mettre en évidence d'éventuels écarts, d'en déterminer les corrections nécessaires et d'assurer ainsi l'exactitude des mesures.

Cette démarche garantit la conformité des résultats aux normes en vigueur et aux exigences réglementaires, contribuant à un contrôle de qualité rigoureux. Elle repose sur l'utilisation d'un étalon, c'est-à-dire une substance ou un dispositif dont la valeur est déterminée avec une grande précision et dont la traçabilité est assurée par un système de référence reconnu. Les étalons constituent le point de référence indispensable pour la vérification des instruments et doivent eux-mêmes être rattachés à des normes de niveau supérieur afin d'assurer une chaîne de traçabilité métrologique continue.

Le processus d'étalonnage comprend généralement des étapes méthodiques telles que la comparaison des mesures, l'évaluation des écarts observés, l'ajustement éventuel de l'instrument et la consignation des résultats. Ces opérations permettent de réduire les incertitudes de mesure et de garantir la fiabilité des données obtenues.

B. Définition de l'étalonnage monovariabile

L'étalonnage monovariabile est une méthode analytique consistant à établir une relation entre une seule variable mesurée (appelée variable Y), appelée signal instrumental (absorbance, intensité, courant électrique, etc.), et une seule grandeur recherchée, généralement la concentration d'un analyte (appelée variable X). Il s'agit d'un modèle simple dans lequel le signal dépend uniquement de la concentration :

$$\text{Signal} = f(\text{Concentration})$$

Dans la plupart des cas, cette relation est linéaire et peut être décrite par l'équation :

$$y = ax + b$$

où :

y : représente le signal mesuré,

x : la concentration,

a : la pente, correspondant à la sensibilité de la méthode,

b : l'ordonnée à l'origine, liée au blanc ou à une éventuelle erreur systématique.

Cette relation mathématique constitue la courbe d'étalonnage, qui permet de déterminer la concentration inconnue d'un échantillon à partir du signal mesuré.

C. Différence entre étalonnage général et étalonnage monovariabile

Critère	Étalonnage général	Étalonnage monovariabile
Nombre de variables	Une ou plusieurs	Une seule
Complexité	Peut être simple ou complexe	Modèle simple
Domaine	Métrologie générale	Analyse quantitative

D. Importance de l'étalonnage et de l'étalonnage monovariabile

L'étalonnage est essentiel car il garantit la fiabilité, la précision et la traçabilité des mesures. Il joue un rôle fondamental dans de nombreux secteurs d'activité.

a) Importance de l'étalonnage

1) Assurer la fiabilité des instruments

L'étalonnage permet de vérifier que les instruments de mesure fournissent des résultats corrects et précis. Avec le temps, les appareils peuvent subir des dérives qui affectent leurs mesures. L'étalonnage régulier permet donc de détecter ces écarts et de maintenir la fiabilité des instruments.

2) Garantir la conformité aux normes

Dans de nombreux secteurs, notamment pharmaceutique, industriel ou médical, les instruments doivent respecter des normes internationales telles que les normes ISO ou les pharmacopées. L'étalonnage est une exigence essentielle pour prouver que les mesures respectent ces réglementations.

3) Réduire les erreurs systématiques

Les instruments de mesure peuvent présenter des erreurs constantes appelées erreurs systématiques. L'étalonnage permet d'identifier ces écarts entre la valeur mesurée et la valeur réelle, puis d'appliquer des corrections afin d'améliorer la précision des résultats.

4) Assurer la comparabilité internationale des résultats

Lorsque les instruments sont étalonnés selon des étalons de référence reconnus, les résultats obtenus dans différents laboratoires peuvent être comparés. Cela permet une harmonisation des mesures à l'échelle nationale et internationale.

5) Maintenir la qualité dans l'industrie

Dans les industries de production, la précision des mesures est indispensable pour garantir la qualité des produits. Par exemple, dans l'industrie pharmaceutique, des dosages précis sont nécessaires pour assurer l'efficacité et la sécurité des médicaments.

6) Garantir la sécurité

Dans certains domaines comme l'ingénierie ou la construction, des mesures précises sont nécessaires pour assurer la sécurité des infrastructures et des équipements. Une erreur de mesure peut entraîner des conséquences graves, d'où l'importance d'un étalonnage régulier.

7) Optimiser les processus industriels

Dans les procédés industriels, des paramètres tels que la température, la pression ou le débit doivent être mesurés avec précision. L'étalonnage des instruments permet de contrôler correctement ces paramètres et d'optimiser les conditions de production.

b) Importance de l'étalonnage monovariante

L'étalonnage est une étape indispensable pour garantir la précision, la fiabilité et la traçabilité des mesures. L'étalonnage monovariante, en particulier, joue un rôle fondamental dans les analyses quantitatives et le contrôle de la qualité dans de nombreux domaines scientifiques et industriels.

1) Déterminer la concentration d'un analyte

L'étalonnage monovariabile permet d'établir une relation entre la réponse de l'instrument et la concentration d'une substance. Grâce à cette relation, il est possible de déterminer la concentration d'un analyte dans un échantillon inconnu.

2) Réaliser des dosages quantitatifs précis

Cette méthode est largement utilisée dans les analyses chimiques pour effectuer des dosages quantitatifs. Elle permet d'obtenir des résultats fiables en comparant le signal mesuré avec une courbe d'étalonnage obtenue à partir de solutions étalons.

3) Contrôler la qualité des produits

L'étalonnage monovariabile est souvent utilisé dans les industries pharmaceutique, chimique et alimentaire pour vérifier que les concentrations des substances actives respectent les normes de qualité.

4) Valider les méthodes analytiques

Cette technique constitue une étape essentielle dans la validation des méthodes d'analyse. Elle permet d'évaluer la linéarité, la précision et la sensibilité d'une méthode afin de garantir la fiabilité des résultats obtenus.

E. Objectif de l'étalonnage

L'objectif de l'étalonnage est :

- Vérifier la justesse d'un instrument de mesure en comparant ses indications avec celles d'un étalon de référence
- Déterminer les erreurs de mesure
- Assurer la traçabilité des mesures
- Garantir la fiabilité, la qualité et la précision des résultats

F. Détermination de la formule de régression linéaire par la méthode des moindres carrés :

1) La méthode des moindres carrés

La méthode des moindres carrés est une technique mathématique et statistique utilisée pour déterminer la relation la plus appropriée entre deux variables expérimentales. Elle permet d'ajuster une courbe, généralement une droite, à un ensemble de points expérimentaux obtenus lors d'une expérience.

L'objectif principal de cette méthode est de minimiser la somme des carrés des écarts (résidus) entre les valeurs observées expérimentalement et les valeurs calculées à partir du modèle choisi. En d'autres termes, elle cherche la droite qui représente le mieux les données expérimentales.

2) Principe de la méthode

Lors d'une expérience analytique, on obtient souvent plusieurs couples de valeurs (x_i, y_i) , où :

- x_i représente la variable indépendante (par exemple la concentration),
- y_i représente la réponse instrumentale (par exemple l'absorbance ou l'intensité du signal).

La relation entre ces deux variables représentée par une équation de droite : $y=ax+b$

➤ Résidus et minimisation

Pour chaque point expérimental, on peut calculer un résidu, qui correspond à la différence entre la valeur expérimentale et la valeur prédite par le modèle :

$$r_i = y_i - (ax_i + b)$$

La méthode des moindres carrés consiste à minimiser la somme des carrés de ces résidus :

$$S = \sum (y_i - ax_i - b)^2$$

Le choix des carrés permet d'éviter l'annulation des écarts positifs et négatifs et de donner plus de poids aux grandes erreurs.

3) Formules de la méthode des moindres carrés

Pour une régression linéaire simple, les paramètres de la droite $y=b+ax$ sont calculés comme suit :

➤ Pente (a) :

$$a = \frac{\sum (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sum (x_i - \bar{x})^2}$$

➤ Ordonnée à l'origine (b) :

$$b = \bar{y} - a\bar{x}$$

où \bar{x} et \bar{y} sont les moyennes des valeurs de x et y , respectivement.

2. Les trois principales étapes de l'étalonnage (choix du standard, gamme, validation ...).

A. Principe d'étalonnage

Le principe d'étalonnage consiste à appliquer à un instrument de mesure une ou plusieurs valeurs connues fournies par un étalon, puis à comparer les indications de l'instrument avec ces valeurs de référence. Cette comparaison permet d'établir la relation entre la valeur indiquée et la valeur réelle et de déterminer les erreurs de mesure de l'instrument.

Remarque

L'étalonnage ne corrige pas l'instrument, il détermine seulement l'erreur. La correction s'appelle l'ajustage.

B. Méthodes d'étalonnage

Les méthodes d'étalonnage sont les différentes façons utilisées pour comparer un instrument avec une référence.

1. Méthode d'étalonnage direct

Cette méthode consiste à comparer directement la valeur indiquée par l'instrument avec la valeur fournie par l'étalon.

Exemple :

Comparer un thermomètre avec un thermomètre étalon à une température donnée

- Thermomètre étalon : 25 °C
- Thermomètre à vérifier : 26 °C

Donc l'erreur = +1 °C.

2. Méthode d'étalonnage indirect

Dans cette méthode, la grandeur à étalonner n'est pas mesurée directement. Elle est déterminée à partir d'autres grandeurs mesurées, puis calculée à l'aide d'une relation mathématique, et ensuite comparée avec la valeur de référence (étalon).

Exemple :

Mesurer une résistance électrique en mesurant la tension et le courant, puis calculer la résistance.

- Tension : 10 V

- Courant : 2 A

On calcule : $R = U/I = 10/2 = 5 \Omega$; puis on compare avec la valeur de référence

3. Méthode par substitution

Elle consiste à remplacer l'instrument à étalonner par un étalon dans les mêmes conditions de mesure, puis comparer les résultats.

Exemple : On veut étalonner un voltmètre.

1. On connecte le voltmètre à étalonner au circuit. Valeur indiquée 9,7 V
2. On retire ce voltmètre et on met le voltmètre étalon dans les mêmes conditions du circuit. Valeur indiquée par l'étalon 10 V
3. On compare les deux valeurs :

$$\text{Erreur} = 9,7 - 10 = -0,3 \text{ V}$$

→ Donc le voltmètre à étalonner a une erreur de $-0,3 \text{ V}$ (il indique une valeur plus petite que la valeur réelle).

4. Méthode par comparaison

L'instrument à étalonner et l'étalon mesurent la même grandeur en même temps, et on compare leurs indications.

Exemple :

On veut étalonner un voltmètre.

- Voltmètre étalon 12 V
- Voltmètre à étalonner : 11,8 V

On compare les deux valeurs pour trouver l'erreur.

C. Les étapes de l'étalonnage

L'étalonnage d'une méthode analytique est un processus essentiel permettant d'établir une relation fiable entre la réponse d'un instrument et la concentration d'un analyte. Il se déroule généralement en trois étapes principales : le choix du standard, l'établissement de la gamme d'étalonnage et la validation de la courbe d'étalonnage.

1. Choix du standard (solution étalon)

La première étape de l'étalonnage consiste à sélectionner un standard ou une solution étalon. Il s'agit d'une substance pure dont la concentration est connue avec précision et qui servira de référence pour l'analyse.

Le standard doit répondre à plusieurs critères :

- être pur et stable,
- avoir une composition bien définie,
- être représentatif de l'analyte à doser,
- être compatible avec la méthode analytique utilisée.

À partir de ce standard, on prépare généralement une solution mère, qui servira ensuite à obtenir différentes solutions étalons de concentrations connues.

2. Établissement de la gamme d'étalonnage

La deuxième étape consiste à préparer une gamme d'étalonnage, c'est-à-dire un ensemble de solutions étalons de concentrations différentes mais connues.

Ces solutions sont obtenues par dilution de la solution mère et couvrent généralement l'intervalle de concentration dans lequel se situe l'échantillon à analyser.

Chaque solution étalon est analysée par l'instrument, et la réponse instrumentale (absorbance, intensité, signal électrique, etc.) est mesurée. Les résultats obtenus permettent de tracer une courbe d'étalonnage, qui représente la relation entre la concentration et la réponse de l'appareil.

3. Validation de la courbe d'étalonnage

La dernière étape consiste à vérifier que la courbe d'étalonnage obtenue est fiable et exploitable. Cette validation permet de confirmer que la relation entre la concentration et la réponse instrumentale est correcte.

Plusieurs paramètres sont généralement évalués, notamment :

- la linéarité, qui vérifie que la réponse de l'instrument est proportionnelle à la concentration,
- le coefficient de corrélation, qui indique la qualité de l'ajustement de la courbe,
- la précision et la reproductibilité des mesures.

Si ces critères sont satisfaisants, la courbe d'étalonnage peut être utilisée pour déterminer la concentration d'un analyte dans un échantillon inconnu.

3. Optimisation et bonnes pratiques expérimentales en étalonnage

L'optimisation et l'application de bonnes pratiques expérimentales sont essentielles pour garantir la fiabilité, la précision et la reproductibilité des résultats analytiques lors

d'un étalonnage. Elles permettent de minimiser les erreurs expérimentales et d'améliorer la qualité de la courbe d'étalonnage ainsi que des mesures obtenues

A. Optimisation des conditions expérimentales

1) Choix des conditions analytiques

Avant de réaliser l'étalonnage, il est important de déterminer les conditions expérimentales optimales de l'analyse. Cela inclut le choix de la longueur d'onde en spectrophotométrie, des paramètres chromatographiques ou encore du type de détecteur utilisé.

Ces conditions doivent être choisies de manière à obtenir un signal stable, sensible et spécifique à l'analyte étudié.

❖ Les conditions expérimentales optimales de l'analyse

Les conditions expérimentales optimales sont l'ensemble des conditions de travail choisies afin d'obtenir des résultats d'analyse précis, fiables et reproductibles. Les principales conditions sont :

- **Température contrôlée** : La température doit être stable, car les variations peuvent influencer les résultats de mesure.
- **pH approprié** : Dans certaines analyses chimiques, il est nécessaire de maintenir un pH précis afin que la réaction se déroule correctement.
- **Concentration correcte des réactifs** : Les réactifs doivent être utilisés avec des concentrations bien définies pour assurer la précision de l'analyse.
- **Temps de réaction suffisant** : Il faut respecter un temps de réaction déterminé afin que la réaction soit complète.
- **Appareils bien étalonnés** : Les instruments de mesure doivent être correctement étalonnés pour éviter les erreurs.
- **Conditions expérimentales stables** : Il faut éviter les vibrations, la lumière parasite, l'humidité et les interférences, qui peuvent perturber les mesures.

2) Optimisation de la gamme de concentrations

La gamme d'étalonnage doit être adaptée à la concentration attendue dans les échantillons. Les solutions étalons doivent couvrir toute la plage de concentration susceptible d'être rencontrée lors de l'analyse.

Une gamme trop large peut entraîner une perte de linéarité, tandis qu'une gamme trop étroite peut limiter la précision des résultats.

3) Répétition des mesures

Pour améliorer la fiabilité des résultats, il est recommandé d'effectuer plusieurs mesures pour chaque solution étalon. La moyenne des mesures permet de réduire l'influence des erreurs aléatoires et d'obtenir une courbe d'étalonnage plus précise.

B. Bonnes pratiques de préparation des solutions

1) Utilisation de matériel volumétrique précis

Les solutions étalons doivent être préparées à l'aide de verrerie volumétrique calibrée (pipettes, fioles jaugées). Cela garantit une meilleure précision dans la préparation des concentrations.

2) Préparation correcte de la solution mère

La solution mère doit être préparée avec soin en pesant précisément la masse du standard à l'aide d'une balance analytique. La dissolution doit être complète afin d'éviter toute erreur de concentration.

3) Réalisation correcte des dilutions

Les dilutions doivent être effectuées avec précision selon la relation :

$$C_1V_1 = C_2V_2$$

Il est recommandé de réaliser les dilutions de manière progressive pour éviter les erreurs importantes.

C. Contrôle de la qualité de la courbe d'étalonnage

1) Vérification de la linéarité

Après la construction de la courbe d'étalonnage, il est important de vérifier que la relation entre la concentration et le signal est linéaire. Cela peut être évalué à l'aide du coefficient de corrélation (R^2).

Une bonne courbe d'étalonnage présente généralement : $R^2 \geq 0.99$

2) Analyse des résidus

L'analyse des résidus permet de vérifier si les points expérimentaux sont répartis de manière aléatoire autour de la droite d'étalonnage. Une distribution non aléatoire peut indiquer un problème expérimental ou une non-linéarité.

D. Prévention des erreurs expérimentales

1) Contrôle de la propreté du matériel

Toute contamination du matériel peut modifier les concentrations des solutions et fausser les résultats. Il est donc nécessaire de nettoyer soigneusement la verrerie avant utilisation.

2) Utilisation d'un blanc analytique

Le blanc analytique permet de mesurer le signal provenant du solvant ou des réactifs utilisés. Ce signal doit être soustrait des mesures pour obtenir la réponse réelle de l'analyte.

3) Vérification régulière de l'instrument

Les instruments analytiques doivent être régulièrement vérifiés et étalonnés afin de détecter toute dérive instrumentale pouvant affecter la précision des mesures.

E. Documentation et traçabilité

Une bonne pratique expérimentale exige également une documentation complète des expériences. Toutes les étapes de l'étalonnage doivent être enregistrées :

- préparation des solutions
- conditions expérimentales
- résultats obtenus
- calculs réalisés

Cette traçabilité permet de garantir la reproductibilité des analyses et de faciliter la vérification des résultats.

Exercice 1 :

1. Quelle est la différence entre étalonnage et ajustage ?
2. Définir : un étalon ; une solution étalon

Correction :

- L'étalonnage est une opération qui consiste à comparer les valeurs indiquées par un instrument avec celles d'un étalon de référence, pour évaluer sa précision et établir une relation mathématique entre la valeur mesurée et la valeur réelle.
- L'ajustage est une opération qui consiste à corriger l'instrument afin qu'il fournisse des mesures conformes à la valeur de référence.
- Un étalon est une substance, un instrument ou un matériau dont la valeur ou la concentration est connue avec précision et certifiée, utilisé comme référence pour la calibration d'un instrument ou la vérification d'une mesure.
- Une solution étalon est une solution préparée à partir d'un étalon (substance pure ou standard primaire) et dont la concentration est connue avec précision. Elle sert à préparer la courbe d'étalonnage et à quantifier des analytes inconnus.

Exercice 2 :

Données :

Concentration (mg)	Absorbance
1.0	0.060
2.0	0.140
3.3	0.217
5.3	0.331

Établir la droite de régression

Correction

- **Calcul de la moyenne des \bar{x} et \bar{y} :**

$$\bar{x} = (1.0 + 2.0 + 3.3 + 5.3) / 4 = 2.9 \text{ mg}$$

$$\bar{y} = (0.060 + 0.140 + 0.217 + 0.331) / 4 = 0.187$$

- **Calcul de la pente a :**

$$a = \frac{\sum(x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sum(x_i - \bar{x})^2} = 0.6412 / 10.34 = 0.062$$

- **Calcul de l'ordonnée à l'origine b :**

$$b = \bar{y} - a\bar{x} = 0.187 - (0.062 \times 2.9) = 0.0072$$

- **Équation de la droite de régression : $y = 0.062x + 0.0072$**

Exercice 3 :

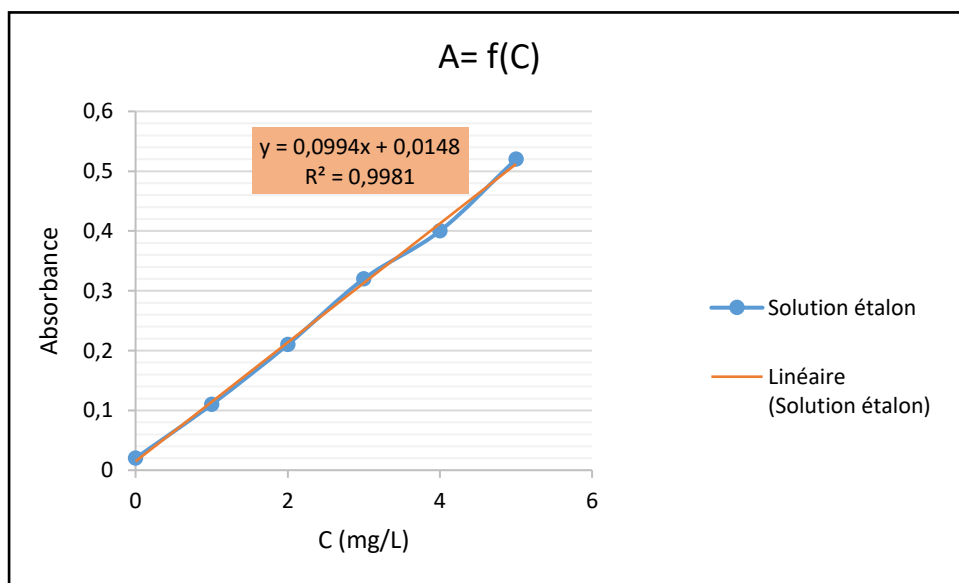
On prépare 6 solutions étalons de concentration connue et on mesure leur absorbance à la longueur d'onde optimale. Les données sont :

Concentration (mg/L)	Absorbance
0	0.02
1	0.11
2	0.21
3	0.32
4	0.40
5	0.52

1. Tracer la courbe d'étalonnage $A=f(C)$.
2. Déterminer l'équation de la droite de régression linéaire.
3. Calculer le coefficient de corrélation R^2 .
4. Vérifier la linéarité par analyse des résidus : les résidus ($y_{\text{mesuré}} - y_{\text{prévu}}$) en fonction de la concentration.
5. Discuter la qualité de la courbe : linéarité, précision
6. Calculer la concentration d'un échantillon dont l'absorbance est 0.36

Correction :

1. La courbe d'étalonnage $A=f(C)$.



La courbe représente :

- **Axe x** : concentration C (mg/L)
- **Axe y** : absorbance A

Le nuage de points montre une relation linéaire croissante entre la concentration et l'absorbance.

2. Détermination de l'équation de la droite de régression linéaire :

➤ **Calcul de la moyenne des \bar{x} et \bar{y} :**

$$\bar{x} = (0.0 + 1.0 + 2.0 + 3.0 + 4.0 + 5.0) / 6 = 2.5 \text{ mg/L}$$

$$\bar{y} = (0.02 + 0.11 + 0.21 + 0.32 + 0.4 + 0.52) / 6 = 0.26$$

➤ **Calcul de la pente a :**

$$a = \frac{\sum(x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sum(x_i - \bar{x})^2} = 1.698 / 17.5 = 0.097$$

x_i	y_i	$(x_i - \bar{x})$	$(y_i - \bar{y})$	$(x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})$	$(x_i - \bar{x})^2$	$(y_i - \bar{y})^2$
0	0.02	-2.5	-0.24	0.6	6.25	0.0576
1	0.11	-1.5	-0.15	0.225	2.25	0.0225
2	0.21	-0.5	-0.05	0.025	0.25	0.0025
3	0.32	0.5	0.06	0.03	0.25	0.0036
4	0.4	1.5	0.14	0.168	2.25	0.0196
5	0.52	2.5	0.26	0.65	6.25	0.0676

➤ **Calcul de l'ordonnée à l'origine b :**

$$b = \bar{y} - a\bar{x} = 0.26 - (0.097 \times 2.5) = 0.0175$$

➤ **Équation de la droite de régression :** $y = 0.097x + 0.0175$

3. Calcul le coefficient de corrélation R^2

$$R^2 = \frac{[\sum(x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})]^2}{\sum(x_i - \bar{x})^2 \sum(y_i - \bar{y})^2} = a \sum(x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y}) / \sum(y_i - \bar{y})^2$$

$$R^2 = (0.097 \times 1.698) / 0.1734 = 0.949$$

4. Vérification de la linéarité par analyse des résidus :

Le résidu $r_i = y_i - (ax_i + b)$

$ax_i + b$ représente la valeur prévue par la droite $\rightarrow r_i = \text{valeur mesuré} - \text{valeur prévue}$

x_i	Y_i (mesuré)	$ax_i + b$ (prévue)	Résidu r_i
0	0.02	0.0175	0.0025
1	0.11	0.1145	-0.0045
2	0.21	0.2115	-0.0015

3	0.32	0.3085	0.0115
4	0.4	0.4055	-0.0055
5	0.52	0.5025	0.0198

Les résidus sont faibles, cela montre :

- une bonne précision expérimentale
- peu d'erreurs aléatoires

5. la qualité de la courbe :

➤ Linéarité

Le coefficient de corrélation obtenu $R^2 = 0.97$, cela indique :

- une excellente corrélation
- une bonne proportionnalité signal/concentration

➤ Précision

Les résidus sont faibles, Cela montre :

- une bonne précision expérimentale

Donc la courbe d'étalonnage présente une bonne linéarité et bonne précision

6. Calcul de la concentration dont $A = 0.36$

On a l'équation de la droite de régression $A = 0.097x + 0.0175$

Donc $x = (A - 0.0175) / 0.097 = (0.36 - 0.0175) / 0.097 = 3.53 \text{ mg/L}$

Exercice 4 :

On dispose d'une solution mère de concentration $C_m = 200 \text{ mg/L}$

1. Préparer 50 mL d'une solution de concentration $C_s = 25 \text{ mg/L}$. Calculer le volume V_m de solution mère à prélever.
2. On souhaite préparer 6 solutions étalons couvrant 5 à 50 mg/L pour la construction de la courbe. Proposez une série de dilutions à partir de la solution mère.
3. Expliquer l'importance de l'utilisation de verrerie volumétrique précise dans la préparation de solutions étalons

Correction

1. Calcul du volume V_m de solution mère à prélever pour préparer 50 mL d'une solution de concentration $C_s = 25 \text{ mg/L}$

On utilise la relation de dilution : $C_m \times V_m = C_s \times V_s$

où :

- C_m = concentration de la solution mère
- V_m = volume de solution mère à prélever
- C_s = concentration de la solution fille
- V_s = volume final de la solution préparée

$$V_m = C_s \times V_s / C_m = 25 \times 50 / 200 = 6.3 \text{ mL}$$

2. Préparation de 5 solutions étalons couvrant 5 à 50 mg/L :

- On choisit par exemple $C_s = 5, 10, 20, 30, 40$ et 50 mg/L

On prépare chaque solution étalon par dilution de la solution mère (200 mg/L) dans une fiole jaugée de 50 mL (V_s). On applique à chaque fois la relation de dilution :

$$V_m = C_s \times V_s / C_m$$

- Calcul des volumes à prélever pour chaque solution

Concentration (mg/L)	Volume à prélever (mL)
5	1.3
10	2.5
20	5
30	7.5
40	
50	12.5

3. Importance de l'utilisation de verrerie volumétrique précise dans la préparation de solutions étalons :

L'utilisation de la verrerie volumétrique (pipettes jaugées ou graduées et fioles jaugées) est essentielle pour garantir la qualité des solutions préparées.

- **Précision des concentrations** : toute erreur de volume se répercute directement sur la concentration de la solution.
- **Reproductibilité** : elle permet d'obtenir des solutions étalons comparables entre elles.
- **Fiabilité de la courbe d'étalonnage** : des solutions mal préparées entraînent une courbe erronée et donc des résultats analytiques inexacts.
- **Réduction des erreurs expérimentales** : la verrerie volumétrique est étalonnée pour minimiser les incertitudes de mesure.

Ainsi, une mauvaise précision volumétrique conduit à une mauvaise analyse quantitative

Exercice 5 :

On a réalisé 3 mesures répétées pour chaque solution étalon :

C (mg/L)	A1	A2	A3
0	0.02	0.01	0.03
1	0.12	0.11	0.10
2	0.20	0.21	0.22
3	0.31	0.32	0.33
4	0.42	0.40	0.41
5	0.53	0.52	0.54

1. Calculer la moyenne et l'écart-type pour chaque concentration.
2. Construire la courbe $A=f(C)$ avec barres d'erreur (\pm écart-type).
3. Calculer la droite de régression linéaire et le coefficient R^2 .
4. Vérifier l'homoscédasticité (analyse de la variance des résidus).
5. Déterminer la limite de détection (LOD) et la limite de quantification (LOQ) à partir de l'écart-type du blanc.

Correction :

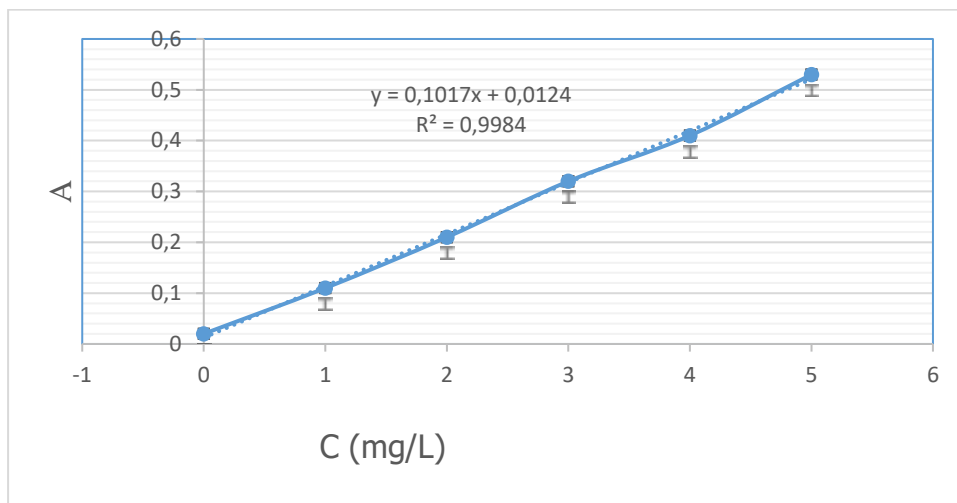
1. Calcul de la moyenne et l'écart-type :

➤ La moyenne de chaque concentration : $A^- = (A1 + A2 + A3)/3$

➤ L'écart-type de chaque concentration : $S = \sqrt{\frac{\sum(Ai - A^-)^2}{n-1}}$

C (mg/L)	Moyenne A	(A1- A ⁻) ²	(A2- A ⁻) ²	(A3- A ⁻) ²	$\sum(Ai - A^-)^2$	Écart-type S
0	0.02	0	0.0001	0.0001	0.0002	0.01
1	0.11	0.0001	0	0.0001	0.0002	0.01
2	0.21	0.0001	0	0.0001	0.0002	0.01
3	0.32	0.0001	0	0.0001	0.0002	0.01
4	0.41	0.0001	0.0001	0	0.0002	0.01
5	0.53	0	0.0001	0.0001	0.0002	0.01

2. La courbe A=f(C)



3. Détermination de la droite de régression linéaire et le coefficient R^2 :

➤ **Droite de régression linéaire : $A = aC + b$**

On cherche a (pente) et b (ordonnée à l'origine)

C (mg/L)	A	$(C_i - C^-)$	$(A_i - A^-)$	$(C_i - C^-)(A_i - A^-)$	$(C_i - C^-)^2$	$(A_i - A^-)^2$
0	0.02	-2.5	-0.25	0.625	6.25	0.0625
1	0.11	-1.5	-0.16	0.24	2.25	0.0256
2	0.21	-0.5	-0.06	0.03	0.25	0.0036
3	0.32	0.5	-0.05	0.025	0.25	0.0025
4	0.41	1.5	0.14	0.21	2.25	0.0196
5	0.53	2.5	0.26	0.65	6.25	0.0676

$$C^- = (0+1+2+3+4+5)/6 = 2.5$$

$$A^- = (0.02+0.11+0.21+0.32+0.41+0.53)/6 = 0.27$$

$$a = \frac{\sum(C_i - C^-)(A_i - A^-)}{\sum(C_i - C^-)^2} = 1.78/17.5 = 0.1017$$

$$b = A^- - aC^- = 0.27 - (0.1017 \times 2.5) = 0.0158$$

➤ **Équation de la droite de régression : $A = 0.1017C + 0.0158$**

➤ **Le coefficient de corrélation R^2 :**

$$R^2 = \frac{a \sum(C_i - C^-)(A_i - A^-)}{\sum(A_i - A^-)^2} = 0.1017 * 1.78 / 0.1814 = 0.9979$$

4. Vérification de l'homoscédasticité

L'homoscédasticité correspond au fait que la variance des erreurs reste constante pour toutes les valeurs de concentration.

D'après les résultats obtenus, les écarts-types étant constants (0,01) pour toutes les concentrations, la variance est constante. Les données sont donc homoscédastiques.

5. Détermination de la limite de détection (LOD) et la limite de quantification (LOQ) à partir de l'écart-type du blanc.

$$\text{LOD} = (3,3 \times \sigma) / S = 3.3 * 0.01 / 0.1017 = 0.32$$

σ : écart-type de la réponse (blanc ou faibles concentrations)

S : pente de la droite d'étalonnage

$$\text{LOQ} = (10 \times \sigma) / S = 10 * 0.01 / 0.1017 = 0.98$$

Exercice 6 :

Une solution inconnue est mesurée trois fois et donne : 0.33, 0.35, 0.34.

1. Calculer la moyenne et l'écart-type.
2. Déterminer la concentration en utilisant la droite d'étalonnage : $A=0.10C+0.02$

Correction :

1. Calcul de la moyenne et l'écart-type :

➤ **La moyenne :** $A^- = (A_1 + A_2 + A_3) / 3 = (0.33 + 0.35 + 0.34) / 3 = 0.34$

➤ **L'écart-type de chaque concentration :** $S = \sqrt{\frac{\sum (A_i - A^-)^2}{n-1}} = \sqrt{\frac{0.0001 + 0.0001 + 0}{3-1}} = 0.01$

A	$(A_i - A^-)$	$(A_i - A^-)^2$
0.33	-0.01	0.0001
0.35	0.01	0.0001
0.34	0	0

2. Détermination de la concentration :

On a la droite d'étalonnage : $A=0.10C+0.02 \rightarrow C = (A-0.02)/0.10 = (0.34-0.02)/0.10$

C = 3.2 mg/L

Exercice 7

Pour chaque situation, proposer la correction ou la prévention :

- Variations de température lors des mesures.
- Verrerie contaminée par un résidu chimique.
- Non utilisation du blanc analytique

Correction :

- **Variations de température lors des mesures** → La température peut influencer les réactions chimiques et les mesures
 - **Prévention / correction :**
 - ✚ Travailler à température constante (idéalement ambiante stable)
 - ✚ Utiliser un bain thermostaté si nécessaire
 - ✚ Laisser les solutions s'équilibrer avant mesure
 - ✚ Éviter les sources de chaleur (lampe, soleil)
- **Verrerie contaminée par un résidu chimique** → Contamination → fausse concentration → résultats biaisés
 - **Prévention / correction :**
 - ✚ Nettoyer soigneusement la verrerie
 - ✚ Rincer à l'eau distillée
 - ✚ Faire un rinçage final avec la solution à utiliser
 - ✚ Utiliser de la verrerie propre et sèche
- **Non utilisation du blanc analytique** → On ne corrige pas l'absorbance du solvant ou des réactifs
 - **Prévention / correction :**
 - ✚ Toujours préparer un blanc analytique (sans analyte)
 - ✚ Utiliser le blanc pour : régler le zéro et corriger les mesures
 - ✚ Mesurer le blanc dans les mêmes conditions que les échantillons