

**Chapitre IV : Limites analytiques et incertitude instrumentale**

Dans toute analyse chimique, la qualité des résultats dépend des instruments de mesure et des erreurs possibles lors des expériences. Ce chapitre permet d'étudier les limites des méthodes analytiques et de comprendre leur fiabilité. Nous allons voir les notions de sensibilité, sélectivité, bruit, ainsi que les limites de détection et de quantification. Nous étudierons aussi les erreurs de mesure, qu'elles soient systématiques ou aléatoires, et enfin les bonnes pratiques pour bien utiliser et entretenir les instruments afin d'obtenir des résultats fiables.

Ce chapitre présente :

1. Sensibilité, sélectivité, bruit, limites de détection et de quantification
2. Erreurs systématiques et aléatoires
3. Bonnes pratiques de maintenance des instruments

## 1. Sensibilité, sélectivité, bruit, limites de détection et de quantification

En chimie analytique, l'évaluation d'une méthode de mesure repose sur plusieurs paramètres essentiels qui permettent de juger sa performance et sa fiabilité. Parmi les plus importants figurent la sensibilité, la sélectivité, le bruit, ainsi que les limites de détection et de quantification. Ces notions sont étroitement liées et déterminent la capacité d'une méthode à détecter, identifier et mesurer une substance, même à de très faibles concentrations, dans des matrices parfois complexes.

### 1) Sensibilité

#### a. Définition

La sensibilité analytique correspond à la capacité d'une méthode ou d'un instrument à répondre à de faibles variations de concentration d'un analyte. Elle se traduit par la variation du signal mesuré en fonction de la concentration : plus une méthode est sensible, plus une petite variation de concentration entraîne une variation importante du signal.

Elle est souvent liée au seuil de détection (LOD), c'est-à-dire la plus faible concentration pouvant être détectée de manière fiable, même si elle n'est pas forcément quantifiable avec précision.

#### b. Expression mathématique

La sensibilité (S) correspond à la pente de la courbe d'étalonnage :

$$S = \Delta \text{Signal} / \Delta \text{Concentration}$$

- **S est grand** → méthode très sensible (forte variation du signal)
- **S est petit** → méthode peu sensible

#### c. Importance de la sensibilité

La sensibilité est importante car elle permet :

- Détection précoce des substances à faibles concentrations
- Réduction des faux négatifs (substance présente mais non détectée)
- Fiabilité des analyses
- Validation des méthodes analytiques

#### d. Facteurs influençant la sensibilité

La sensibilité d'une méthode analytique dépend de plusieurs paramètres qui peuvent améliorer ou diminuer la réponse du signal mesuré.

- ✚ **Méthode analytique utilisée** : chaque méthode analytique possède une sensibilité propre. Par exemple, les techniques spectroscopiques, chromatographiques ou électrochimiques n'ont pas la même capacité de détection.
- ✚ **Conditions expérimentales** : les conditions dans lesquelles l'analyse est réalisée ont une influence directe sur la qualité et la fiabilité des résultats obtenus notamment la température, le pH ainsi que la qualité et la pureté des réactifs utilisés. Ces paramètres peuvent modifier la réaction chimique et, par conséquent, le signal mesuré.
- ✚ **Qualité de l'instrument** : la qualité de l'instrument joue un rôle important dans la sensibilité. Un appareil performant permet de détecter de très faibles variations du signal grâce à des capteurs précis, un signal stable et une bonne capacité de distinction entre deux valeurs proches
- ✚ **Interférences** : la présence d'autres substances dans l'échantillon peut perturber ou réduire la mesure

#### 2) Sélectivité

La sélectivité est la capacité d'une méthode analytique à identifier et mesurer spécifiquement un analyte dans un milieu contenant d'autres substances.

Cette propriété est essentielle en chimie analytique, surtout lorsque l'on travaille avec des échantillons complexes (sang, eau, produits alimentaires), où de nombreuses espèces chimiques sont présentes simultanément. Une faible sélectivité peut entraîner des erreurs de mesure, car le signal détecté peut provenir à la fois de l'analyte et d'autres composés.

La sélectivité dépend généralement de la technique utilisée (spectroscopie, chromatographie, électrochimie) ainsi que des conditions expérimentales. Elle peut être améliorée en optimisant la méthode, par exemple en choisissant un réactif spécifique, une longueur d'onde appropriée ou une étape de séparation préalable.

#### **Exemple :**

Un dosage enzymatique du glucose dans le sang est sélectif, car l'enzyme utilisée réagit spécifiquement avec le glucose et pas avec d'autres sucres.

### 3) Bruit

Le bruit correspond aux fluctuations aléatoires du signal mesuré qui ne sont pas liées à la présence de l'analyte. Il s'agit de variations parasites qui viennent perturber le signal utile.

Le bruit limite la précision et la sensibilité des mesures. Il rend plus difficile la détection de faibles concentrations, car le signal de l'analyte peut être confondu avec ces fluctuations aléatoires. Par conséquent, plus le bruit est faible, plus la méthode analytique est performante et fiable.

#### ➤ Origines du bruit :

Le bruit peut avoir plusieurs sources, notamment :

- l'instabilité de l'appareil de mesure,
- les variations électriques (interférences, courant),
- les conditions environnementales telles que la température ou les vibrations.

### 4) Limite de détection (LD ou LOD)

#### a. Définition

La limite de détection (LOD) est la plus faible concentration d'un analyte pouvant être détectée, sans pour autant être quantifiée avec précision. Elle correspond à un signal significativement différent de celui du blanc (bruit de fond).

Autrement est la plus petite quantité pour laquelle on peut affirmer que l'analyte est présent.

#### b. Approche statistique (en signal)

La LOD est définie à partir du signal du blanc :  $y_{LD} = y_B + 3s$

Avec :

- $y_{LD}$  : signal à la limite de détection
- $y_B$  : signal moyen du blanc
- $s$  : écart-type du blanc (bruit)

Le facteur 3 correspond à un critère statistique : il permet de distinguer le signal du bruit avec un faible risque d'erreur (faux positif).

#### c. Passage à la concentration

La relation entre signal et concentration est donnée par la droite d'étalonnage :

$$Y = b + a \cdot C$$

Avec :

- a : pente (sensibilité)
- b : ordonnée à l'origine ( $\approx$  signal du blanc)

À la LOD :  $C_{LOD} = 3s/a$

En pratique, on utilise souvent :  $LOD = 3,3s/a$

→ faible bruit (écart type s) + forte sensibilité pente a = meilleure détection

#### d. Interprétation pratique

- Si le signal mesuré  $>$  LOD → analyte détecté
- Si le signal  $<$  LOD → analyte non détectable
- À la LOD, la présence est probable (on peut dire que l'analyte est présent car le signal dépasse le bruit) mais on ne peut pas mesurer sa concentration avec précision

#### e. Facteurs influençant la LOD

Les facteurs influençant la limite de détection (LOD) sont nombreux et dépendent à la fois de l'instrumentation, des conditions expérimentales et de la méthode analytique utilisée.

##### ➤ Instrumentation

L'instrumentation joue un rôle essentiel : la précision de l'appareil, la stabilité du signal et la qualité du détecteur conditionnent directement le niveau de bruit et donc la capacité à détecter de faibles concentrations

##### ➤ Conditions expérimentales

Les conditions expérimentales, telles que la température, le pH, la pureté des réactifs ainsi que l'environnement (vibrations, interférences), peuvent affecter la réponse analytique et augmenter les fluctuations du signal.

##### ➤ Méthode analytique

La méthode analytique elle-même intervient de manière déterminante : la sensibilité et la sélectivité de la technique, ainsi que la qualité de la préparation de l'échantillon, influencent fortement la valeur de la LOD.

#### f. Méthodes de détermination

La détermination de la limite de détection (LOD) peut se faire par différentes approches expérimentales.

- **Méthode du blanc** : la première est la méthode du blanc, qui consiste à mesurer plusieurs fois le signal du blanc afin d'estimer le signal moyen  $y_B$  et son écart-type  $s$ , représentant le bruit de fond.
- **Méthode de la droite d'étalonnage** : on trace la courbe d'étalonnage reliant le signal à la concentration, puis on détermine la pente  $a$ , qui correspond à la sensibilité de la méthode. La limite de détection est ensuite calculée à l'aide de la relation  **$LOD=3,3 s/a$** .

Ces deux méthodes permettent d'évaluer de manière fiable la capacité d'une technique analytique à détecter de faibles concentrations d'un analyte.

## 5) Limite de quantification (LQ ou LOQ)

### a. Définition

La limite de quantification (LOQ) est la plus petite concentration d'un analyte qui peut être mesurée avec une précision et une exactitude acceptables.

Contrairement à la limite de détection (LOD), la LOQ permet non seulement de détecter, mais aussi de quantifier de manière fiable.

### b. Expression mathématique

✚ La limite de quantification (LOQ) peut être définie à partir du signal du blanc par la relation :  **$LOQ = y_B + 10 s_B$**

où :

- $y_B$  : signal moyen du blanc (sans analyte)
- $s_B$  : écart-type du signal du blanc

Le facteur 10 garantit une bonne précision de la mesure.

✚ Dans le cas d'une courbe d'étalonnage, la LOQ peut aussi être exprimée par :

$$LOQ=10s/a$$

où :

- $s$  : écart-type (souvent celui du blanc ou des résidus)
- $a$  : pente de la droite d'étalonnage (sensibilité)

### c. Interprétation

- Si le signal est inférieur à la LOQ → la mesure n'est pas fiable
- Si le signal est supérieur à la LOQ → la concentration peut être déterminée avec précision

Donc LOQ = seuil de quantification fiable

#### d. Importance en chimie quantitative

La limite de quantification (LOQ) est essentielle en chimie quantitative, car elle permet de garantir des résultats précis et fiables. Elle joue un rôle important dans la validation des méthodes analytiques, la comparaison entre différentes techniques de mesure et la prévention des interprétations erronées des résultats expérimentaux. Ainsi, la LOQ est largement utilisée dans plusieurs domaines, notamment en analyse environnementale, en contrôle qualité et dans les analyses pharmaceutiques, où la précision et la fiabilité des mesures sont indispensables.

#### e. Facteurs influençant la LOQ

Les facteurs influençant la limite de quantification (LOQ) sont principalement liés aux performances de l'instrument et aux conditions de mesure.

- **Le bruit instrumental** joue un rôle important : plus il est élevé, plus la LOQ augmente, ce qui rend la quantification des faibles concentrations plus difficile.
- **La sensibilité de la méthode** est également déterminante, car une méthode plus sensible permet de détecter et de quantifier des concentrations plus faibles.
- **La qualité de l'instrument** utilisé influence directement la précision des mesures.
- **Les conditions expérimentales** (température, environnement, manipulation) peuvent aussi affecter les résultats et donc la valeur de la LOQ.

## 2. Erreurs systématiques et aléatoires

Dans toute mesure expérimentale, le résultat obtenu diffère généralement de la valeur réelle. Cette différence est appelée erreur de mesure. L'analyse de ces erreurs est essentielle en chimie quantitative pour évaluer la qualité, la fiabilité et la validité des résultats.

En chimie, il existe plusieurs types d'erreurs que l'on peut rencontrer lors d'expériences et de calculs. Parmi les plus courantes, on distingue principalement deux grandes catégories : les erreurs systématiques et les erreurs aléatoires.

## 1) Erreurs systématiques (erreurs constantes)

### a. Définition

Une erreur systématique correspond à un écart constant, positif ou négatif, entre la valeur mesurée et la valeur réelle. Elle est généralement due à un biais lié à l'instrument ou à la méthode utilisée. Cette erreur se produit de manière prévisible et reproductible : elle reste identique ou proportionnelle lors de mesures répétées et ne disparaît pas avec leur répétition. Elle affecte ainsi la justesse (exactitude) des résultats

### Exemple :

Si tu mesures la masse d'un objet avec une balance qui a un zéro mal calibré tu obtiendras une erreur systématique, car chaque mesure sera faussée de la même manière.

### b. Causes possibles des erreurs systématiques :

Les principales causes des erreurs systématiques sont :

- **Instruments mal calibrés ou mal étalonnés** : un appareil mal réglé donne toujours des mesures décalées (ex : pH-mètre mal calibré).
- **Défauts de l'appareil** : usure ou problème technique entraînant un biais constant.
- **Conditions expérimentales mal contrôlées** : température, pression ou humidité constantes mais incorrectes influencent les résultats.
- **Protocole incorrect ou mal appliqué** : une méthode erronée répétée produit une erreur systématique.
- **Erreur humaine constante** : mauvaise lecture ou mauvaise manipulation répétée de la même façon.

### c. Effets des erreurs systématiques sur les mesures :

- Elles provoquent un décalage constant des résultats par rapport à la valeur réelle.
- Elles affectent directement la justesse (exactitude) des mesures.
- Elles sont prévisibles et se reproduisent de la même manière à chaque mesure.
- Elles ne se compensent pas lors de la répétition des mesures.
- Elles concernent toutes les mesures de façon uniforme et constante.
- Elles entraînent une déviation systématique par rapport à la valeur réelle.
- Elles peuvent être corrigées si leur origine est identifiée (ex : recalibrage de l'instrument ou correction du protocole).

**d. Exemple de calcul d'une erreur systématique :**

On utilise une balance pour mesurer la masse d'un échantillon. Si cette balance est mal calibrée et indique systématiquement une valeur supérieure de +0,5 g, toutes les mesures seront affectées par ce même décalage. Les résultats obtenus sont :

- **Mesure 1 :** 15,3 g
- **Mesure 2 :** 12,8 g
- **Mesure 3 :** 9,4 g

Comme l'erreur systématique est une constante de +0,5 g, il faut la soustraire pour corriger les valeurs :

- **Mesure 1 corrigée :**  $15,3 - 0,5 = 14,8$  g
- **Mesure 2 corrigée :**  $12,8 - 0,5 = 12,3$  g
- **Mesure 3 corrigée :**  $9,4 - 0,5 = 8,9$  g

Dans ce cas, l'erreur systématique apparaît de façon constante dans toutes les mesures. Elle ne se compense pas lors des répétitions et doit être identifiée puis corrigée pour obtenir des résultats fiables.

**2) Erreurs aléatoires (erreurs imprévisibles) :****a. Définition**

Les erreurs aléatoires sont des variations imprévisibles et irrégulières qui affectent les mesures. Elles sont dues à de petites fluctuations incontrôlables dans les conditions expérimentales ou dans la lecture des instruments.

**Exemple :**

Lors de mesures répétées de température avec un thermomètre, les valeurs obtenues varient légèrement d'une mesure à l'autre en raison de petites fluctuations de l'environnement ou de la manipulation. Ces écarts imprévisibles constituent des erreurs aléatoires.

**b. Causes possibles des erreurs aléatoires :**

Les principales causes des erreurs aléatoires sont :

- **Variations des conditions expérimentales :** légers changements de température, pression, humidité, etc.

- **Limitation de la précision des instruments** : chaque appareil a une résolution finie (ex :  $\pm 0,1$  °C).
- **Incertitudes humaines** : variations dans la lecture ou la manipulation d'une mesure

**c. Effets des erreurs aléatoires sur les mesures :**

- Elles provoquent une dispersion des mesures autour de la valeur réelle.
- Elles diminuent la précision (fidélité) des résultats.
- Elles varient de manière imprévisible d'une mesure à l'autre.
- Elles ont tendance à se compenser lors de mesures répétées (écarts positifs et négatifs).
- Leur influence diminue lorsque le nombre de mesures augmente.
- La moyenne des mesures se rapproche de la valeur réelle.

**d. Exemple de calcul d'une erreur aléatoire :**

On mesure la température d'un liquide à l'aide d'un thermomètre. À cause de petites variations de l'environnement et de l'instrument, les valeurs obtenues changent légèrement à chaque mesure, alors que la température réelle reste constante. Les résultats sont :

- **Mesure 1** : 25,2 °C
- **Mesure 2** : 25,5 °C
- **Mesure 3** : 25,3 °C
- **Mesure 4** : 25,4 °C
- **Mesure 5** : 25,6 °C

On observe une dispersion des valeurs autour de 25,4 °C, ce qui traduit la présence d'erreurs aléatoires. Pour réduire leur effet, on calcule la moyenne :

$$\text{Moyenne} = \frac{25,2 + 25,5 + 25,3 + 25,4 + 25,6}{5} = 25,4 \text{ °C}$$

L'erreur aléatoire fait varier les mesures de façon imprévisible, avec des valeurs parfois plus élevées ou plus faibles. Cependant, en répétant les mesures, ces variations se compensent partiellement et la moyenne permet d'obtenir une estimation plus proche de la valeur réelle.

### 3) Comment minimiser ces erreurs ?

#### ➤ Erreurs systématiques :

Ce sont des erreurs constantes et prévisibles. Pour les minimiser, il faut :

- Identifier la source de l'erreur
- Étalonner (calibrer) correctement les instruments
- Vérifier et corriger le protocole expérimental
- Contrôler les conditions de mesure (température, pression, etc.)
- Corriger les valeurs mesurées si le biais est connu

Elles ne disparaissent pas par répétition, donc une correction directe est nécessaire.

#### ➤ Erreurs aléatoires :

Ce sont des erreurs imprévisibles. Pour les réduire, il faut :

- Répéter les mesures plusieurs fois
- Calculer la moyenne des résultats
- Utiliser des instruments plus précis
- Améliorer les conditions expérimentales et la manipulation

Elles se compensent naturellement : la moyenne se rapproche de la valeur réelle.

## 3. Bonnes pratiques de maintenance des instruments

En chimie analytique, la qualité des résultats dépend directement de l'état et du bon fonctionnement des instruments utilisés. On appelle maintenance des instruments l'ensemble des opérations (nettoyage, étalonnage, vérification et entretien) visant à garantir leur précision et leur fiabilité. Lorsqu'une maintenance adéquate n'est pas assurée, plusieurs problèmes peuvent apparaître : des erreurs de mesure dues à un mauvais réglage, des dérives qui correspondent à des erreurs systématiques évoluant dans le temps, des phénomènes de contamination liés à des résidus ou impuretés, ainsi que des 0,326. C'est-à-dire impossibles à répéter dans les mêmes conditions. Ainsi, une maintenance rigoureuse est indispensable pour assurer la validité et la crédibilité des analyses chimiques.

### 1) Objectifs de la maintenance

Les bonnes pratiques visent à :

- Garantir la précision et l'exactitude
- Assurer la reproductibilité

- Prolonger la durée de vie des appareils
- Réduire les coûts de réparation
- Respecter les normes (ISO, BPL...)

## 2) Types de maintenance

La maintenance regroupe l'ensemble des actions visant à garantir le bon fonctionnement, la fiabilité et la précision des équipements. En métrologie et en instrumentation, elle est essentielle pour assurer la qualité des mesures et limiter les erreurs.

### a. Maintenance préventive

La maintenance préventive correspond à l'ensemble des actions réalisées avant l'apparition d'une panne, dans le but de réduire les risques de défaillance et d'assurer la continuité du fonctionnement des équipements. Elle repose sur une approche planifiée et régulière.

#### Exemples :

- Nettoyage périodique des instruments
- Vérification des connexions et des systèmes électriques
- Remplacement anticipé des pièces usées
- Contrôle régulier de l'état général des appareils

### b. Maintenance corrective

La maintenance corrective intervient après l'apparition d'une panne ou d'un dysfonctionnement. Elle vise à rétablir le fonctionnement normal de l'équipement. Elle peut être plus ou moins urgente selon l'impact de la défaillance.

#### Exemples :

- Réparation d'un appareil défectueux
- Remplacement d'un composant endommagé
- Remise en état de fonctionnement après panne

### c. Maintenance métrologique

La maintenance métrologique est spécifique aux systèmes de mesure. Elle vise à garantir la fiabilité, la précision et la traçabilité des résultats de mesure. Elle est essentielle pour limiter les erreurs et assurer la qualité des données expérimentales.

**Exemples :**

- Étalonnage des instruments de mesure
- Vérification des performances et de la précision
- Comparaison à des étalons de référence
- Validation des chaînes de mesure

**3) Bonnes pratiques générales en instrumentation et métrologie**

Les bonnes pratiques regroupent l'ensemble des procédures mises en œuvre afin de garantir la fiabilité, la précision et la reproductibilité des mesures. Elles contribuent à la réduction des erreurs et assurent la qualité ainsi que la validité des résultats expérimentaux.

Dans ce cadre, les bonnes pratiques en métrologie reposent sur six piliers fondamentaux : le nettoyage des équipements, l'étalonnage des instruments, la vérification des performances, le contrôle des conditions environnementales, la maîtrise des procédures de manipulation et la traçabilité des opérations. L'ensemble de ces éléments constitue une base essentielle pour assurer la fiabilité globale des mesures.

**a. Nettoyage et entretien des équipements**

Un nettoyage régulier des instruments est indispensable pour éviter les contaminations et préserver leur performance.

**Principes :**

- Nettoyer les équipements après chaque utilisation
- Utiliser des solvants adaptés au type de matériel
- Éviter toute contamination croisée entre échantillons

**Exemple :**

Rinçage d'une verrerie avec de l'eau distillée pour éliminer les résidus chimiques.

**b. Étalonnage (calibration)**

L'étalonnage consiste à comparer un instrument de mesure à une référence connue afin de garantir la justesse des résultats.

**Exemples :**

- Balance → masses étalons
- pH-mètre → solutions tampons de référence
- Spectrophotomètre → solutions standards

La fréquence d'étalonnage dépend de l'intensité d'utilisation et des exigences de précision.

### **c. Vérification des performances**

Cette étape permet de s'assurer que l'instrument fonctionne correctement et respecte les critères de qualité attendus.

#### **Contrôles effectués :**

- Vérification de la précision
- Test de répétabilité des mesures
- Validation des performances par essais standards

### **d. Contrôle des conditions environnementales**

Les performances des instruments peuvent être fortement influencées par l'environnement.

#### **Conditions à maîtriser :**

- Température stable
- Humidité contrôlée
- Absence de vibrations

Ces conditions sont particulièrement critiques pour les balances analytiques et les instruments optiques.

### **e. Manipulation correcte des instruments**

Une utilisation appropriée des équipements est essentielle pour éviter les erreurs et prolonger leur durée de vie.

#### **Bonnes pratiques :**

- Formation des utilisateurs
- Respect strict des modes d'emploi
- Éviter les surcharges ou mauvaises manipulations

### **f. Traçabilité des opérations**

La traçabilité permet de suivre l'historique des équipements et des interventions pour garantir la qualité et la conformité.

#### **Informations enregistrées :**

- Date des maintenances

- Type d'intervention réalisée
- Résultats des contrôles et étalonnages

#### 4) Maintenance spécifique selon les instruments

Chaque instrument de mesure possède des exigences de maintenance particulières afin de garantir sa précision, sa fiabilité et sa durabilité. Les opérations d'entretien doivent être adaptées à la nature et à la sensibilité de chaque équipement.

##### a. Balance analytique

La balance analytique est un instrument très sensible aux perturbations environnementales et aux manipulations.

##### Bonnes pratiques de maintenance :

- Étalonnage régulier à l'aide de masses de référence
- Protection contre les courants d'air et les vibrations
- Nettoyage fréquent du plateau de pesée
- Manipulation sans contact direct (éviter de toucher avec les mains)

##### b. pH-mètre

Le pH-mètre nécessite une attention particulière au niveau de son électrode, élément sensible et fragile.

##### Bonnes pratiques de maintenance :

- Stockage de l'électrode dans une solution appropriée
- Nettoyage systématique après chaque utilisation
- Étalonnage régulier avec des solutions tampons de référence

##### c. Spectrophotomètre

Le spectrophotomètre exige une grande propreté optique pour garantir la précision des mesures.

##### Bonnes pratiques de maintenance :

- Nettoyage soigneux des cuves avant utilisation
- Prévention des rayures sur les surfaces optiques
- Réalisation d'un blanc (référence) avant chaque série de mesures

##### d. Four / Étuve

Les fours et étuves doivent assurer une stabilité thermique pour garantir la reproductibilité des expériences.

**Bonnes pratiques de maintenance :**

- Contrôle régulier de la température
- Nettoyage des résidus après utilisation
- Vérification et calibration des sondes de température

**Exercice 1 :**

On étudie une méthode analytique avec les données suivantes :

Concentration (mg/L)	Signal
0	0.2
2	1.6
4	3.0
6	4.4

1. Déterminer la sensibilité de la méthode.
2. Interpréter le résultat.

**Correction****1. Détermination de la sensibilité de la méthode**

$$S = \Delta \text{Signal} / \Delta \text{Concentration}$$

On prend deux points : (0 ; 0.2) et (6 ; 4.4)

$$S = \frac{4,4-0,2}{6-0} = 0.7 \rightarrow \text{Sensibilité} = \mathbf{0.7 \text{ unité de signal par mg/L}}$$

**2. Interprétation du résultat**

La sensibilité est de 0.7, cela signifie que pour chaque augmentation de 1 mg/L de la concentration, le signal augmente de 0.7 unité.

Cette valeur indique que :

- La méthode est sensible car le signal augmente de manière régulière avec la concentration.
- elle est capable de détecter les variations de concentration de manière régulière.
- Plus la sensibilité est élevée, plus la méthode est capable de détecter de faibles variations de concentration.

Donc la méthode analytique est fiable et suffisamment sensible pour quantifier la concentration dans ce domaine.

**Exercice 2 :**

Deux méthodes ont les pentes (sensibilités) suivantes :

- Méthode A :  $a = 0.8$
  - Méthode B :  $b = 2.5$
1. Quelle méthode est la plus sensible ?
  2. Expliquez physiquement la différence

**Correction**

1. La méthode B ( $a = 2.5$ ) est la plus sensible, car sa pente est plus élevée que celle de la méthode A ( $a = 0.8$ ).

**2. Explication physique :**

La sensibilité représente la variation du signal pour une variation donnée de la concentration.

- **Pour la méthode A :** une augmentation de 1 unité de concentration → augmentation de 0.8 unité de signal
- **Pour la méthode B :** une augmentation de 1 unité de concentration → augmentation de 2.5 unités de signal

Donc, la méthode B produit un signal qui varie plus fortement pour une même variation de concentration. Elle est plus performante, car elle permet de mieux détecter de petites variations de concentration grâce à une réponse plus amplifiée du signal.

**Exercice 3 :**

On mesure plusieurs fois le signal du blanc : 12.1 ; 11.9 ; 12.3 ; 12.0 ; 12.2

1. Calculer la moyenne  $y_B$
2. Calculer l'écart-type  $s$
3. Interpréter physiquement la valeur de  $s$

**Correction****1. Calcul de la moyenne  $y_B$** 

$$y_B = \frac{12.1 + 11.9 + 12.3 + 12.0 + 12.2}{5} = 12.1$$

**2. Calcul de l'écart-type  $s$** 

$$s = \sqrt{\frac{\sum (y_i - \bar{y})^2}{n-1}} = 0.16$$

**3. Interprétation**

L'écart-type  $s$  représente le bruit de mesure, c'est-à-dire la dispersion des valeurs autour de la moyenne. Ici,  $s = 0.16$  est faible devant la moyenne  $\bar{y}_B = 12.1$ , donc les mesures sont peu dispersées.

On en déduit que :

- le signal est stable (bonne répétabilité)
- le bruit expérimental est faible
- l'appareil est précis

#### Exercice 4 :

On donne :

- Signal du blanc  $y_B = 10$
- Écart type du blanc  $s = 0.5$

1. Calculer le signal à la LOD :  $y_{LD} = y_B + 3s$
2. Interpréter le résultat
3. Si un signal mesuré vaut 11.2 → analyte détecté ou non

#### Correction

##### 1. Calcul du signal à la LOD ( $y_{LD}$ )

On a  $y_{LD} = y_B + 3s = 10 + (3 \times 0.5) = 11.5$

##### 2. Interprétation du résultat

La limite de détection correspond au signal minimal au-delà duquel on peut considérer que la présence de l'analyte est détectable avec un certain niveau de confiance. Ici, tout signal supérieur ou égal à 11.5 indique une détection probable de l'analyte.

##### 3. Cas d'un signal mesuré de 11.2 :

$11.2 < 11.5$ , le signal est inférieur à la LOD → donc l'analyte n'est pas détecté de manière fiable (le signal peut être dû au bruit du blanc).

#### Exercice 5 :

Une droite d'étalonnage est donnée par :  $y = 2 + 5C$

On donne  $s = 0.2$

1. Calculer la limite de détection (LOD) avec  $LOD = 3.3s/a$
2. Comment évolue la LOD si la pente double ?
3. Calculer la limite de quantification (LOQ) :  $LOQ = 10s/a$
4. Comparer LOQ et LOD, en expliquant leur différence

**Correction****1. Calcul de la limite de détection (LOD)**

On a  $y = 2 + 5C \rightarrow$  la pente  $a = 5$

$$\text{LOD} = \frac{3.3 \times s}{a} = \frac{3.3 \times 0.2}{5} = 0.132 \text{ mg/L}$$

**2. Influence d'une pente doublée**

Si la pente double (devient  $a = 2 \times 5 = 10$ ) :  $\text{LOD} = \frac{3.3 \times s}{a} = \frac{3.3 \times 0.2}{10} = 0.066 \text{ mg/L}$

$\rightarrow$  La LOD est inversement proportionnelle à la pente, donc si la pente double, la LOD est divisée par 2.

Alors quand la pente augmente, la LOD diminue, donc le signal devient plus sensible, et on détecte des concentrations plus petites

**Remarque :** La pente (a) représente la sensibilité et montre à quel point le signal change quand la concentration change.

➤ **Grande pente**  $\rightarrow$  petit changement de concentration donne un grand signal

➤ **Petite pente**  $\rightarrow$  il faut beaucoup de concentration pour voir un changement

**3. Calcul de la limite de quantification (LOQ)**

$$\text{LOQ} = \frac{10 \times s}{a} = \frac{10 \times 0.2}{5} = 0.4 \text{ mg/L}$$

**4. Comparaison LOQ et LOD**

➤  $\text{LOD} = 0.132 \text{ mg/L}$  }  $\rightarrow \text{LOQ} > \text{LOD}$   
 ➤  $\text{LOQ} = 0.4 \text{ mg/L}$  }

**Explication**

La LOD correspond à la plus petite quantité d'analyte détectable, c'est-à-dire un signal distinguable du bruit. En revanche, la LOQ correspond à la plus petite quantité pouvant être quantifiée avec une précision et une exactitude acceptables. Ainsi, un signal plus élevé est nécessaire pour quantifier que pour simplement détecter (c'est-à-dire la quantification nécessite plus de précision que la détection), ce qui explique que la LOQ est supérieure à la LOD.

**Exercice 6 :**

On mesure un signal correspondant à une concentration estimée de 0.8 mg/L.

On a : -  $\text{LOD} = 0.5 \text{ mg/L}$

- LOQ = 1.2 mg/L

1. Cette concentration permet-elle de détecter l'analyte ?
2. Peut-on quantifier cette concentration de manière fiable ?

### **Correction**

#### **1. Détection de l'analyte**

➤ LOD = 0.5 mg/L

➤ C mesurée = 0.8 mg/L

→ La concentration mesurée (0.8 mg/L) étant supérieure à la limite de détection (0,5 mg/L), l'analyte est détecté.

#### **2. Quantification fiable**

La concentration mesurée (0.8 mg/L) étant inférieure à la limite de quantification (1.2 mg/L), elle ne peut pas être quantifiée avec précision.

### **Exercice 7 :**

Une balance présente une erreur systématique constante de +0.3 g. On effectue les mesures suivantes : 5.3 g ; 6.8 g ; 7.1 g

1. Corriger les valeurs mesurées
2. Ce type d'erreur affecte-t-il la précision ou l'exactitude ? justifier
3. Expliquer pourquoi cette erreur ne disparaît pas malgré plusieurs mesures

### **Correction**

#### **1. Correction des valeurs**

On soustrait l'erreur (+0.3 g) à chaque mesure :

- $5.3 - 0.3 = 5.0$  g
- $6.8 - 0.3 = 6.5$  g
- $7.1 - 0.3 = 6.8$  g

#### **2. Précision ou exactitude ?**

Cette erreur affecte l'exactitude, car toutes les mesures sont décalées par rapport à la valeur réelle. . En revanche, la précision n'est pas forcément modifiée si l'erreur reste constante.

#### **3. Explication**

L'erreur est systématique et constante (+0.3 g). Elle provient d'un défaut de calibration de la balance. Elle ne disparaît pas avec plusieurs mesures car elle se reproduit de manière identique à chaque pesée.

**Exercice 8 :**

Les mesures d'absorbance pour une même solution donnent les valeurs suivantes : 2.1 ; 2.3 ; 2.2 ; 2.4 et 2.0.

1. Calculer la moyenne des mesures.
2. Identifier le type d'erreur présent.
3. Expliquer pourquoi la moyenne est plus fiable qu'une seule mesure.

**Correction****1. Calcul de la moyenne des mesures ( $A_{\text{moy}}$ )**

$$A_{\text{moy}} = \frac{2.1 + 2.3 + 2.2 + 2.4 + 2.0}{5} = 2.2$$

**2. Type d'erreur**

Il s'agit d'erreurs aléatoires : les valeurs changent légèrement à chaque mesure à cause de petites variations expérimentales (instrument, manipulation, environnement). Ces erreurs ne sont pas toujours dans le même sens.

**3. Explication**

La moyenne est plus fiable car elle réduit l'effet des fluctuations aléatoires et se rapproche davantage de la valeur réelle.