



## Mesure - Instrumentation / Métrologie



### Travaux des Actions Académiques Mutualisées

Niveau

• **Première STL Biotechnologies**

Thème du programme

• **Estimation de l'incertitude d'une analyse dans le cadre du programme de mesure et instrumentation de la nouvelle classe de première STL Biotechnologies**

Situations pédagogiques

• **Une analyse biochimique a été réalisée dans le cadre d'une activité technologique de biotechnologie. Les résultats expérimentaux obtenus par les élèves d'un groupe sont alors exploités à l'aide d'un tableur informatique dans le cadre d'une séance de mesure et instrumentation.**

Liens internet

• [http://www.perrin33.com/incertitudes/index\\_estimincertitudes.php](http://www.perrin33.com/incertitudes/index_estimincertitudes.php)

Compétences B2i

• **Domaine 1 : s'approprier un environnement informatique de travail**  
• **Domaine 3 : créer, produire, traiter, exploiter des données**  
• **Domaine 4 : s'informer et se documenter**

Matériels TICE

• **Un poste PC par élève**  
• **Logiciel tableur**

Mots clés

• incertitude de mesure  
• écart-type de répétabilité  
• écart-type de reproductibilité

Approfondir

Donnez-nous votre avis sur ce scénario en remplissant le questionnaire suivant :

[Enquête élèves](#)

[Enquête professeur](#)

Merci



## Activité n°\_1\_\_

Analyse du protocole qui a été mis en œuvre ([Annexe 1](#))



## Questions

- 1-Pourquoi faire deux pesées dont les valeurs doivent différer de 5 (minimum) à 10% (maximum) ?
- 2-Quelles sont les sources d'erreur possibles qui peuvent influencer la valeur obtenue de la concentration de la soude ?
- 3-Pourquoi l'enseignant a-t-il pris la peine de vérifier le virage de l'indicateur coloré ainsi que la valeur de la chute de burette pour tous les élèves ?

---

## Activité n°\_2\_\_

Traitement informatique des résultats expérimentaux pour déterminer l'écart-type de répétabilité de la manipulation ([Annexe 2](#)).

A partir du fichier contenant les résultats expérimentaux de l'ensemble des élèves :

- Concevoir une formule permettant de calculer la valeur de la concentration de la solution de soude à étalonner pour chaque pesée réalisée ; intégrer cette formule dans le tableau Excel
- Pour chaque laboratoire, calculer l'écart type et la variance des concentrations obtenues.
- A partir des résultats de variance, réaliser le test de Cochran
- Faire l'analyse des résultats du test.
- Calculer l'écart type de répétabilité
- Vérifier la répétabilité de chaque laboratoire.



### Activité n°\_3\_\_

Traitement informatique des résultats expérimentaux pour déterminer l'écart-type de reproductibilité de la manipulation ([Annexe 3](#)).

A partir du fichier obtenu à l'issue de l'activité 2, rajouter des colonnes permettant de :

- Calculer la moyenne des deux valeurs obtenues pour chaque laboratoire retenu par le test de Cochran
- Réaliser le test de Grubbs
- Faire l'analyse des résultats du test.
- Calculer alors l'écart type de reproductibilité
- Exprimer pour chaque laboratoire son résultat final avec son incertitude
- Analyser les résultats obtenus en se référant aux sources d'erreur possibles qui peuvent influencer la valeur obtenue de la concentration de la soude.



## ANNEXE 1

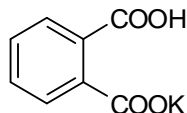
### **Etalonnage d'une solution de NaOH Par pesée directe d'hydrogénophthalate de potassium (HPK)**

#### **1- Réactifs et produits**

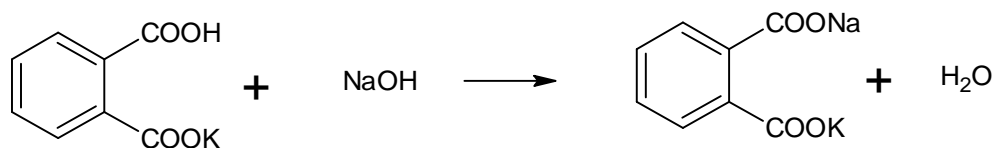
- |   |
|---|
| - Hydrogénophthalate de potassium (HPK)                                   |
| - Solution d'hydroxyde de sodium (NaOH) à environ 0,1 mol.L <sup>-1</sup> |
| - Indicateur de fin de réaction : phénolphtaléine                         |

#### **2- Etalonnage d'une solution de soude d'environ 0.1 mol.L<sup>-1</sup> par pesées successives de HPK**

L'HPK est un monoacide faible de masse molaire  $M_{\text{HPK}} = 204.1 \text{ g.mol}^{-1}$  de formule :



La réaction s'écrit :



#### **Protocole opératoire**

- **Peser environ exactement 0,3 g** d'HPK. Soient  $m_{\text{HPK1}}$  et  $m_{\text{HPK2}}$  les masses pesées qui doivent être différentes d'au moins 5% et pas plus de 10%
- Dissoudre chaque masse dans environ 20 mL d'eau distillée.
- Transvaser dans une fiole d'Erlenmeyer
- Effectuer le dosage de la soude en ajoutant 1 d'indicateur coloré (phénolphthaléine). Faire deux essais. Soient  $V_1$  et  $V_2$  les volumes équivalents.

**ANNEXE 2**

Chaque élève réalisant la manipulation peut être considéré comme un « laboratoire »

Les résultats expérimentaux obtenus par les 15 élèves d'un groupe de première STL sont répertoriés dans le tableau ci-dessous :

	<i>m pesée (g)</i>	<i>V CB (mL)</i>	<i>C (mol/L)</i>
Labo 1	0,3171	14,90	0,1043
	0,2914	13,55	0,1054
Labo 2	0,301	14,55	0,1014
	0,3099	13,75	0,1104
Labo 3	0,3011	14,10	0,1046
	0,3007	14,35	0,1027
Labo 4	0,32	15,15	0,1035
	0,302	14,35	0,1031
Labo 5	0,282	13,75	0,1004
	0,313	14,85	0,1034
Labo 6	0,324	15,35	0,1034
	0,275	13,15	0,1025
Labo 7	0,321	15,30	0,1027
	0,290	13,85	0,1024
Labo 8	0,2941	13,60	0,1060
	0,3046	14,60	0,1022
Labo 9	0,3138	14,70	0,1046
	0,31	14,65	0,1037
Labo 10	0,3192	14,80	0,1057
	0,3011	14,40	0,1024
Labo 11	0,2879	14,35	0,0983
	0,2893	14,40	0,0984
Labo 12	0,3058	13,30	0,1127
	0,3051	13,10	0,1141
Labo 13	0,3066	14,50	0,1036
	0,3038	14,65	0,1016
Labo 14	0,2877	15,05	0,0937
	0,2885	15,15	0,0933
Labo 15	0,302	15,05	0,0983
	0,303	15,10	0,0983



- Calcul de la concentration de la soude :

$$C_{\text{NaOH}} = \frac{m_{\text{HPK}}}{M_{\text{HPK}} \times V_{\text{NaOH}}}$$

Sur Excel, la formule s'écrit :

	<i>m pesée (g)</i>	<i>V CB (mL)</i>	<i>C (mol/L)</i>
Labo 1	0,3171	14,90	=D3*1000/(E3*204,1)
	0,2914	13,55	0,1054

- Calcul de l'écart type :

	<i>m pesée (g)</i>	<i>V CB (mL)</i>	<i>C (mol/L)</i>	<i>Ecart-types (Si)</i>
Labo 1	0,3171	14,90	0,1043	=ECARTYPE(F3:F4)
	0,2914	13,55	0,1054	

- Calcul de la variance :

	<i>m pesée (g)</i>	<i>V CB (mL)</i>	<i>C (mol/L)</i>	<i>Ecart-types (Si)</i>	<i>Var (Si<sup>2</sup>)</i>
Labo 1	0,3171	14,90	0,1043	0,000774858	=VAR(F3:F4)
	0,2914	13,55	0,1054		

### Test de Cochran :

L'indice de Cochran se calcule par le rapport de la variance maximale de la série de résultats sur la somme des variances de ces résultats.

var max	4,11E-05
somme var	6,42E-05
<b>Cochran exp</b>	<b>0,640</b>

Le test compare l'indice de Cochran calculé à partir des variances des résultats expérimentaux à un indice théorique donné par la table de Cochran qui est choisi en fonction du nombre de laboratoires ayant participé à l'étude et du nombre d'essais réalisés par chaque laboratoire.

Dans notre cas, nous avons 15 laboratoires qui participent et chacun d'entre eux a réalisé deux essais en condition de répétabilité.



Ainsi, l'indice de Cochran théorique est de **0,471** (cf table ci-dessous)

En effet, on utilise les valeurs de Cochran données en prenant en compte 95% de la population de résultats (valeurs données à 5%)

p laboratoires	n résultats sur l'échantillon par laboratoire	
	n=2	
	1%	5%
2	-	-
3	0,993	0,967
4	0,968	0,906
5	0,928	0,841
6	0,883	0,781
7	0,838	0,727
8	0,794	0,680
9	0,754	0,638
10	0,718	0,602
11	0,684	0,570
12	0,653	0,541
13	0,624	0,515
14	0,599	0,492
<b>15</b>	0,575	<b>0,471</b>

EXTRAIT DE LA TABLE DE COCHRAN

Si l'indice de Cochran calculé est inférieur ou égal à l'indice théorique, on peut alors **valider** l'ensemble des résultats fournis par les 15 laboratoires. Cela veut dire qu'en termes de répétabilité, l'ensemble des résultats transmis par les laboratoires de l'étude est statistiquement acceptable.

Dans ce cas, la moyenne des variances correspond à la variance de répétabilité.

En prenant la racine carrée de cette moyenne, on obtient l'écart type de répétabilité de la manipulation.

Dans l'exemple fourni, ce n'est pas le cas. En effet l'indice de Cochran calculé (0,640) est supérieur à l'indice théorique. Cela veut dire qu'un ou plusieurs laboratoires de l'étude ont une variance entre leurs deux résultats qui est trop importante.



Il faut alors repérer le laboratoire qui présente la variance la plus grande. Pour cela, il existe un moyen sur Excel d'affecter un format particulier à une cellule en fonction de son contenu. Il s'agit d'utiliser les mises en forme conditionnelles. C'est le laboratoire N°2 qui présente la variance la plus forte.

On supprime alors cette variance de la liste et on regarde alors la nouvelle valeur de l'indice de Cochran ; il passe de 0,640 à 0,302 ; le nombre de laboratoires pris en compte passe alors de 15 à 14.

Le test de Cochran est alors conforme car l'indice calculé est inférieur à l'indice théorique ( $0,302 < 0,492$ ).

On peut alors calculer la moyenne des variances (sans le résultat du laboratoire N°2) et en prendre la racine carrée ; on obtient un écart type de répétabilité égal à  $0,001 \text{ mol.L}^{-1}$ .

A partir de ce résultat, on peut vérifier la bonne répétabilité des résultats fournis par chaque laboratoire en comparant l'écart de leur deux résultats à  $2,8 \times$  l'écart type de répétabilité déterminé par l'expérience.

Pour cela, on peut utiliser la formule suivante (exemple pour labo 1) :

`=SI(ABS(F3-F4)<=(2,8*$H$37);"Répétable";"Non-répétable")`

On constate que les résultats fournis par le laboratoire N°2 ne sont pas répétables. Ceci semble logique dans le sens que la variance de ces résultats avaient été rejetée par le test de Cochran.

Cependant, pour le laboratoire N°8, bien que sa variance n'ait pas été rejetée par le test, la répétabilité des deux résultats de concentration n'est pas bonne.





### ANNEXE 3

#### - Réalisation du test de Grubbs

Pour réaliser ce test, il faut utiliser :

<b>mi max</b>	0,11338	Moyenne maximale
<b>mi min</b>	0,09348	Moyenne minimale
<b>mi moy</b>	0,10269	Moyenne des moyennes
<b>s mi</b>	0,00438	Ecart type des moyennes

On ne prend en compte que les valeurs qui ont été préalablement validées en répétabilité par le test de Cochran. Dans notre exemple, on ne prend pas en compte les résultats du laboratoire N°2.

On calcul alors deux indices de Grubbs :  $G_{max}$  et  $G_{min}$

<b><math>G_{max}</math></b>	$ABS(mi\ max-mi\ moy)/s\ mi$
<b><math>G_{min}</math></b>	$ABS(mi\ min-mi\ moy)/s\ mi$

Comme pour l'indice de Cochran, on va comparer ces indices de Grubbs à ceux fournis par une table.

Si  $G_{max}$  et  $G_{min}$  sont inférieurs à l'indice de la table, on peut alors valider l'ensemble des valeurs des laboratoires.

Dans notre exemple, les deux indices de Grubbs sont inférieurs à l'indice théorique. On peut donc valider les résultats de 14 laboratoires pris en compte dans l'étude (tous sauf le labo N°2)

<b><math>G_{max}</math></b>	<b>2,442</b>
<b><math>G_{min}</math></b>	<b>2,102</b>
Grubbs 5%	<b>2,549</b>

#### - Calcul de l'écart type de répétabilité

D'après la norme ISO 5725, L'approche utilisant les études statistiques collaboratives inter-laboratoires permet de déterminer l'incertitude type composée associable à l'écart type de reproductibilité ( $s_R$ ).



Pour cela, il faut disposer de plusieurs grandeurs :

- La variance de répétabilité
- La variance interlaboratoire

La somme de ces deux variances constituant la variance de reproductibilité.

$$s^2R = s^2r + s^2\text{interlaboratoire}$$

La variance de répétabilité correspond à la moyenne des variances retenues par le test de Cochran.

La variance interlaboratoire est définie de la façon suivante :

$$s^2\text{interlaboratoire} = (s^2d - s^2r)/\text{nombre de mesures par labo}$$

avec :

$$s^2d = (\text{nombre de mesures par labo}) * \text{variance des moyennes } m_i$$

Dans notre exemple, on obtient un écart type de reproductibilité  $s_R = 0.0045 \text{ mol.L}^{-1}$ .

#### - Expression du résultat final avec son incertitude

Pour les laboratoires retenus par les tests de Cochran et de Grubbs, le résultat final correspond à la moyenne des deux valeurs obtenues en conditions de répétabilité.

L'incertitude correspond à l'incertitude type composée ( $s_R$ ) multipliée par le facteur d'élargissement qui est de 2.

Ainsi, dans notre exemple, cette incertitude est de  $0.009 \text{ mol.L}^{-1}$ .

On peut alors vérifier la conformité du résultat de chaque laboratoire en vérifiant qu'il se trouve dans l'intervalle « valeur cible  $\pm 2s_R$  ».

Ainsi, toute valeur de concentration comprise entre 0.094 et 0.112 est considérée comme conforme.