



QUALITÉ AU LABORATOIRE ET MESURES INSTRUMENTATIONS

1

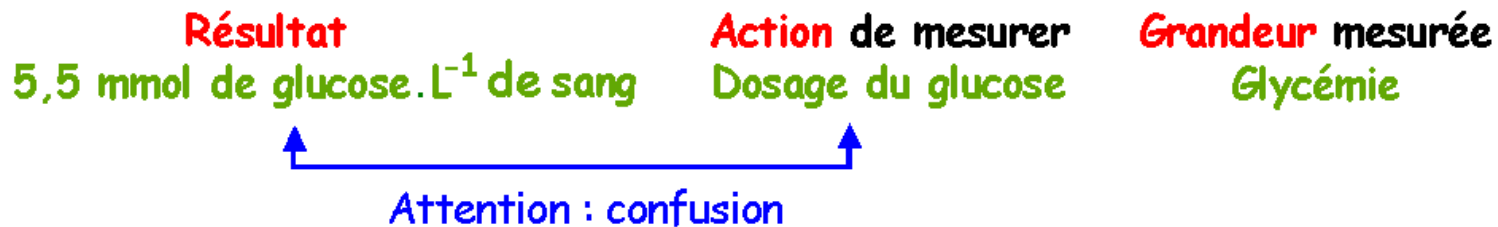
QUALITÉ ET ASSURANCE QUALITÉ

- La **qualité** correspond à l'ensemble des caractéristiques d'une entité qui lui confère l'aptitude à satisfaire des besoins exprimés ou implicites.
- L'**assurance qualité** regroupe l'ensemble des activités préétablies et systématiques mises en œuvre pour garantir qu'un produit ou un service satisfait à des exigences de qualité.

QUALITÉ AU LABORATOIRE

Une organisation optimale permettant de fournir aux prescripteurs les résultats attendus, avec la fiabilité requise, dans le respect des délais et de la traçabilité.

Mesure = résultat du mesurage d'un mesurande



3 éléments de spécification :

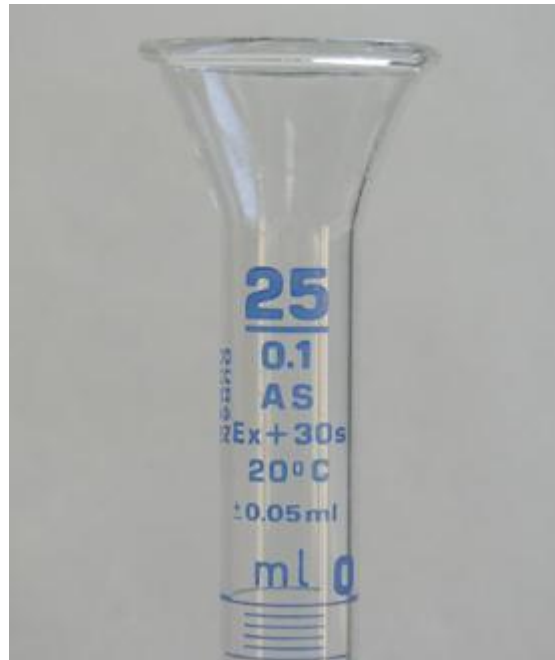
- le système : le sang ici
- l'analyte : le glucose
- le type de grandeur : la concentration molaire

Il est important aussi de préciser la méthode de mesurage.

Fig. 1 : Distinction entre mesure, mesurage, mesurande

Mesure:

- Indication
- Valeur mesurée
- Résultat de mesure



Utilisation des instruments de mesure de longueur et de temps

Les élèves travaillent par groupe de 4 et étudient une distance différente dans le laboratoire.

Faire marcher un élève d'un point A à un point B. Mesurer le temps et la longueur du parcours avec des instruments différents.

Compléter les deux tableaux de résultats par les valeurs mesurées.

Mesurandes:

Mesurages :

Valeurs mesurées :

	Instruments	Valeur mesurée en s	Temps le plus grand mesurable en s	Temps le plus petit mesurable en s Résolution	Etendue de mesure en s (max –min)
Le temps de parcours (t_{parcours} en s)	Chronomètre				
	Comptage « dans la tête »				
	Montre analogique				

	Instruments	Valeur mesurée en		Longueur la plus grande mesurable en m	Longueur la plus petite mesurable en m	Etendue de mesure en m
		cm	m			
La longueur du parcours (l_{parcours} en m)	Règle					
	Corde de 1 m					
	Mètre ruban					

Calculer les vitesses de parcours (v_{parcours}) en $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ et présenter les résultats sous forme de tableau à deux entrées (les instruments de mesure de la longueur, les instruments de mesure du temps).



ERREUR SUR LA MESURE

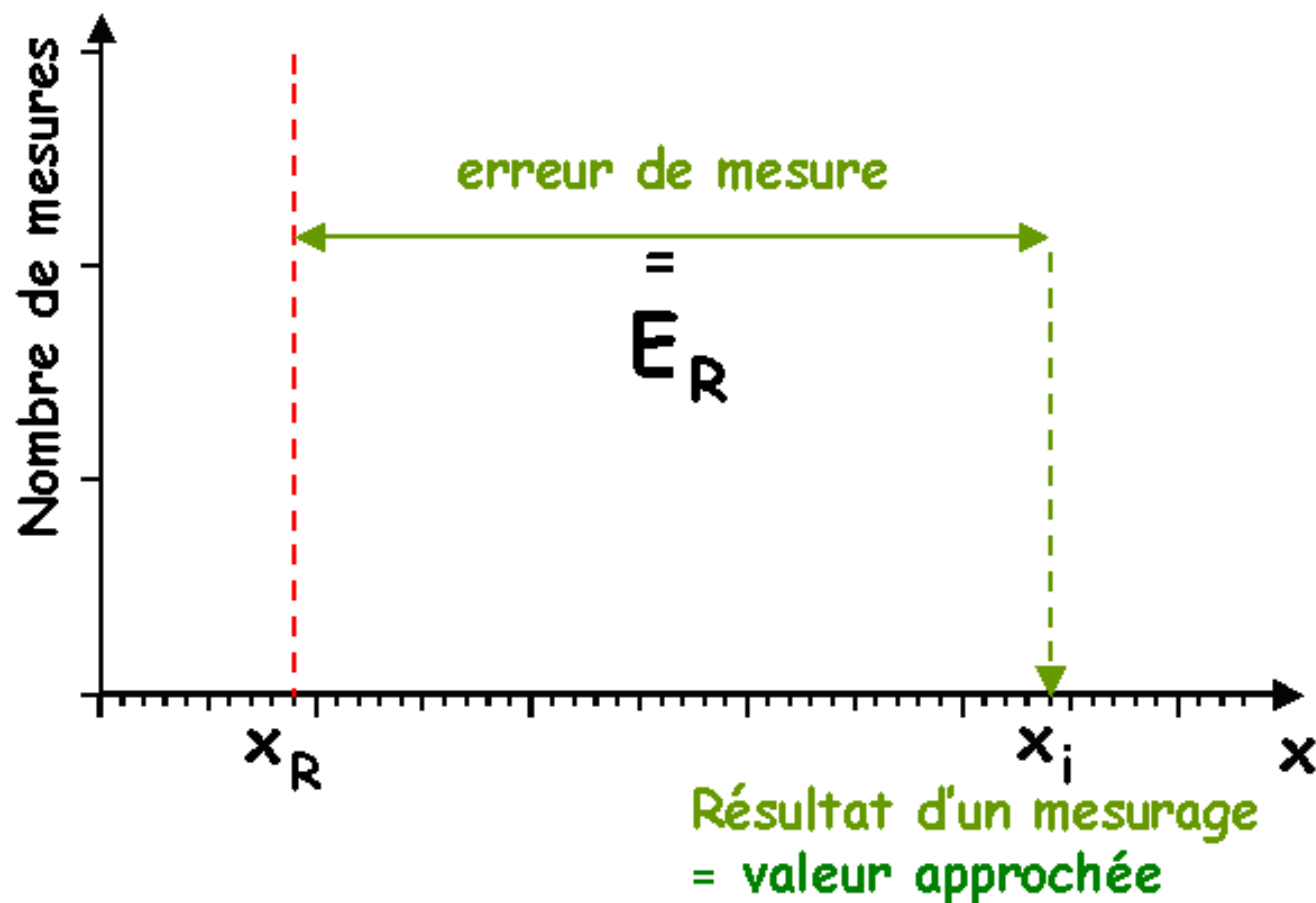


Fig. 2 : Valeur vraie et valeur approchée

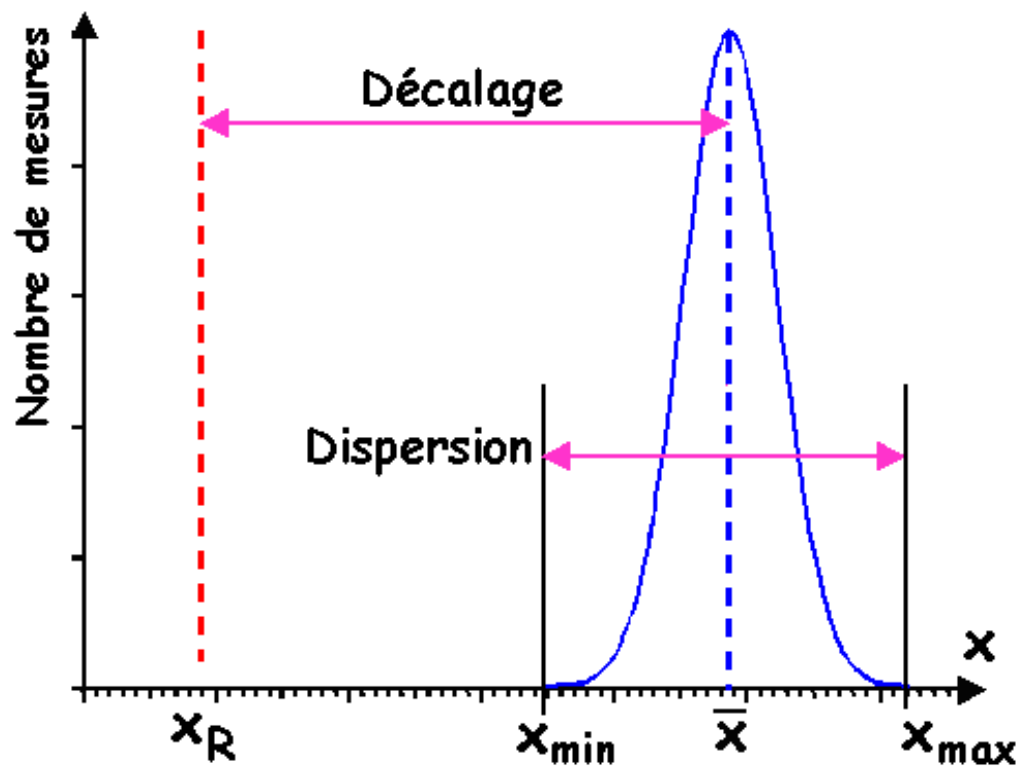


Fig. 3 : Observation d'un grand nombre de résultats de mesurages

Analyse statistique d'une série de valeurs mesurées

- **Mesurage** : mesurer la concentration massique des solutions de bleu patenté, préparées en cuve, à l'aide d'un spectrophotomètre « WPA en mode calcul de la concentration à l'aide d'un facteur, à 635 nm » en suivant les instructions de la fiche « spectrophotomètre WPA »

Résultats expérimentaux

Rassembler les valeurs mesurées de concentration massique dans le tableau ci-dessous :

	Essai 1	Essai 2	Essai 3	Essai 4	Essai 5	Essai 6	Essai 7	Essai 8
Nom des essais	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	X ₅	X ₆	X ₇	X ₈
ρ (bleu patenté, Sol BP) en mg.L ⁻¹								

Exploitation

- Calculer la valeur moyenne de la concentration massique « \bar{X} » de vos essais à l'aide de l'équation aux grandeurs suivantes :

$$\bar{X} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n X_i \quad \text{avec } X_i = \rho_{\text{(bleu patenté, Sol BP)}} \text{ de l'essai } i.$$

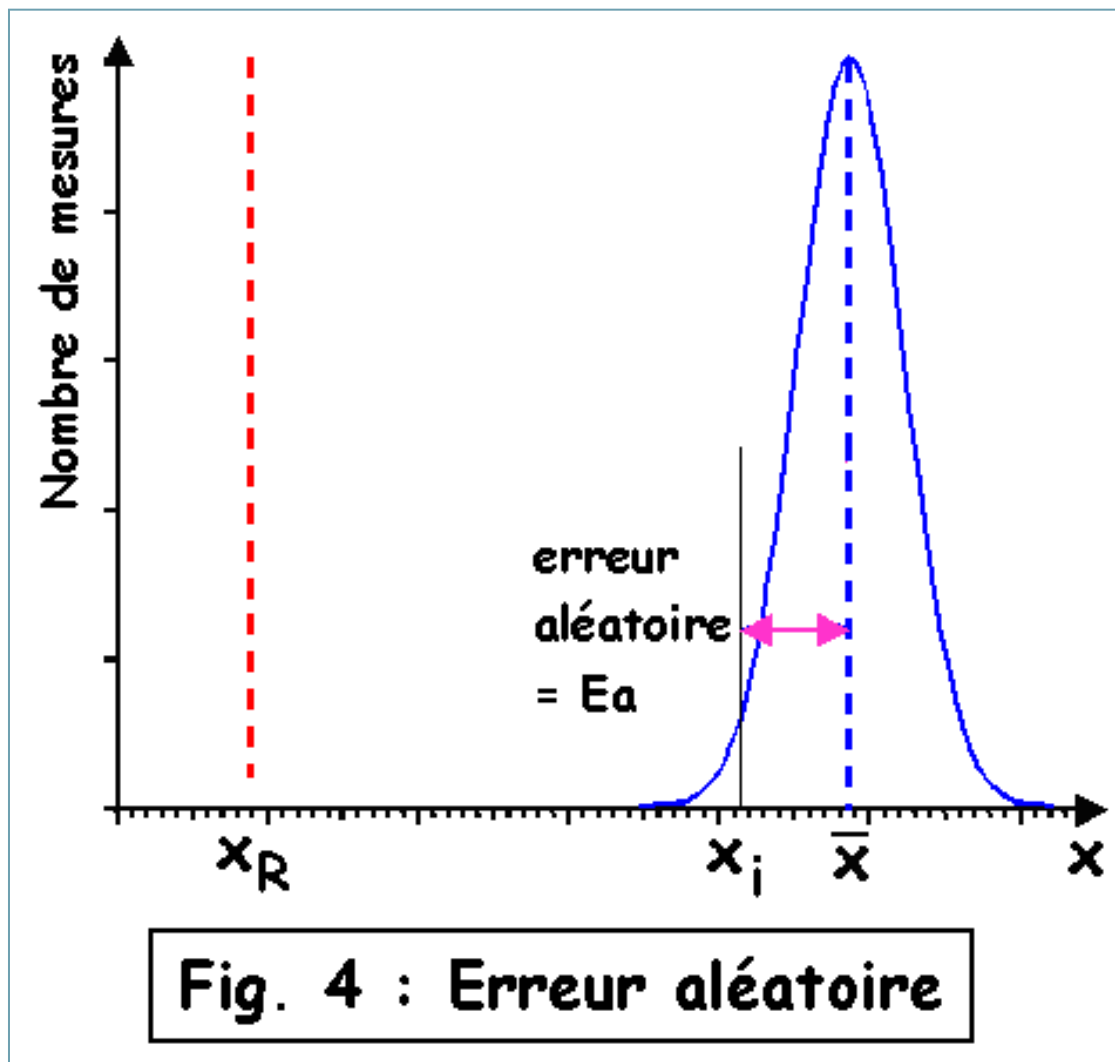
- Tracer sur papier millimétré la courbe : Valeurs mesurées de la concentration massique en Bleu Patenté de la solution « Sol BP » par le spectrophotomètre WPA S n° ____ en mode calcul de concentration avec un facteur en fonction du numéro de l'essai.
- Indiquer par un tracé horizontal la valeur de la moyenne de vos essais.
- Donner la valeur mesurée de la concentration la plus éloignée et la valeur de la concentration la plus proche de la moyenne de vos essais.
- Calculer l'écart-type « s » et le coefficient de variation « CV » de votre série de mesure à l'aide des équations aux grandeurs suivantes :

- Ecart-type « s » :

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}{n - 1}} \quad \text{l'écart-type est exprimé dans le même système d'unité que les valeurs mesurées et la moyenne.}$$

- Coefficient de variation « CV »

$$CV = \frac{s}{\bar{X}} \cdot 100 \quad \text{Valeur relative, en \%, plus démonstrative}$$



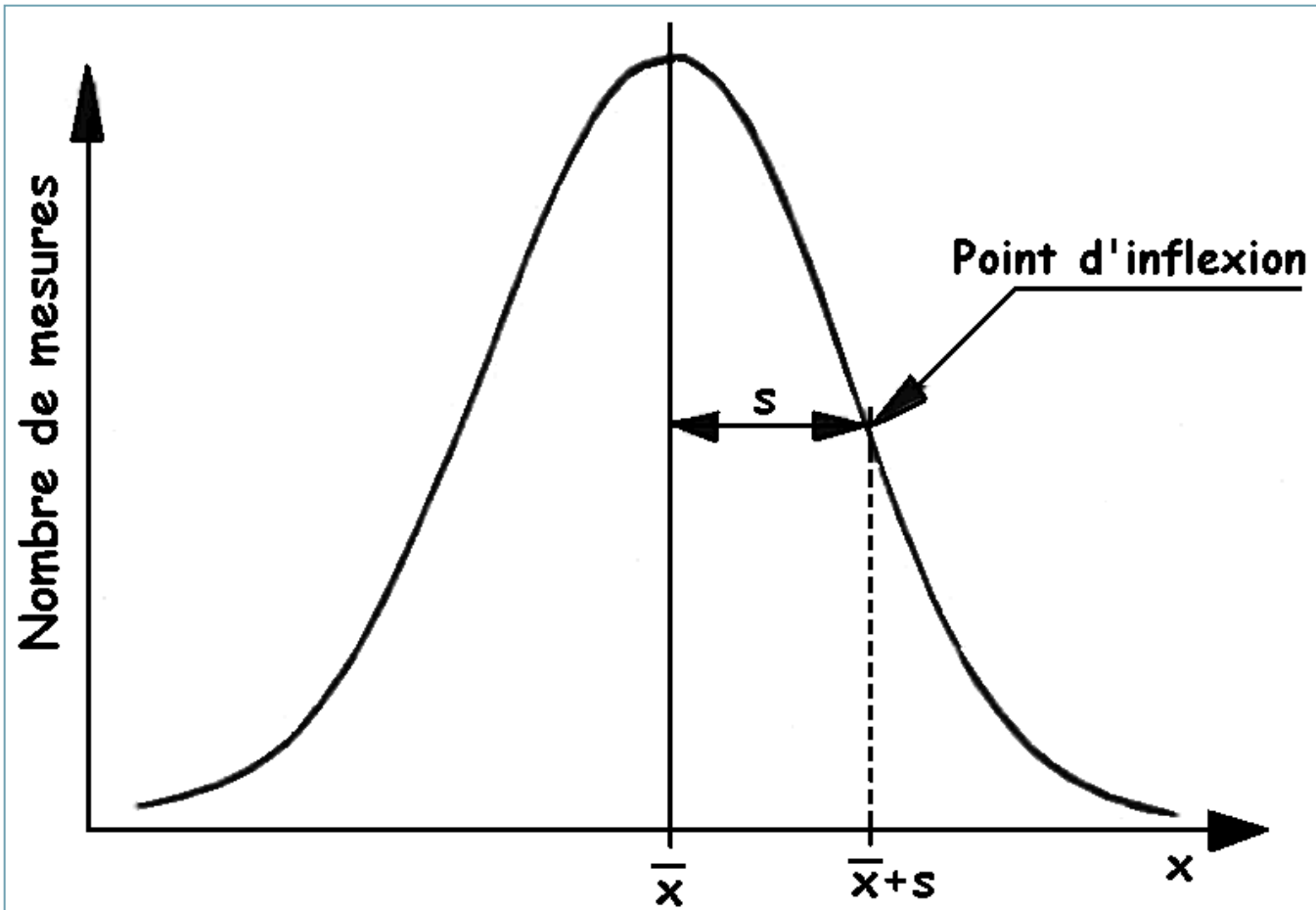


Fig. 5 : Courbe de Gauss

La fidélité est en général exprimée sous forme d'écart-type de la série de mesures, indice significatif de la largeur de la dispersion (Fig. 6).

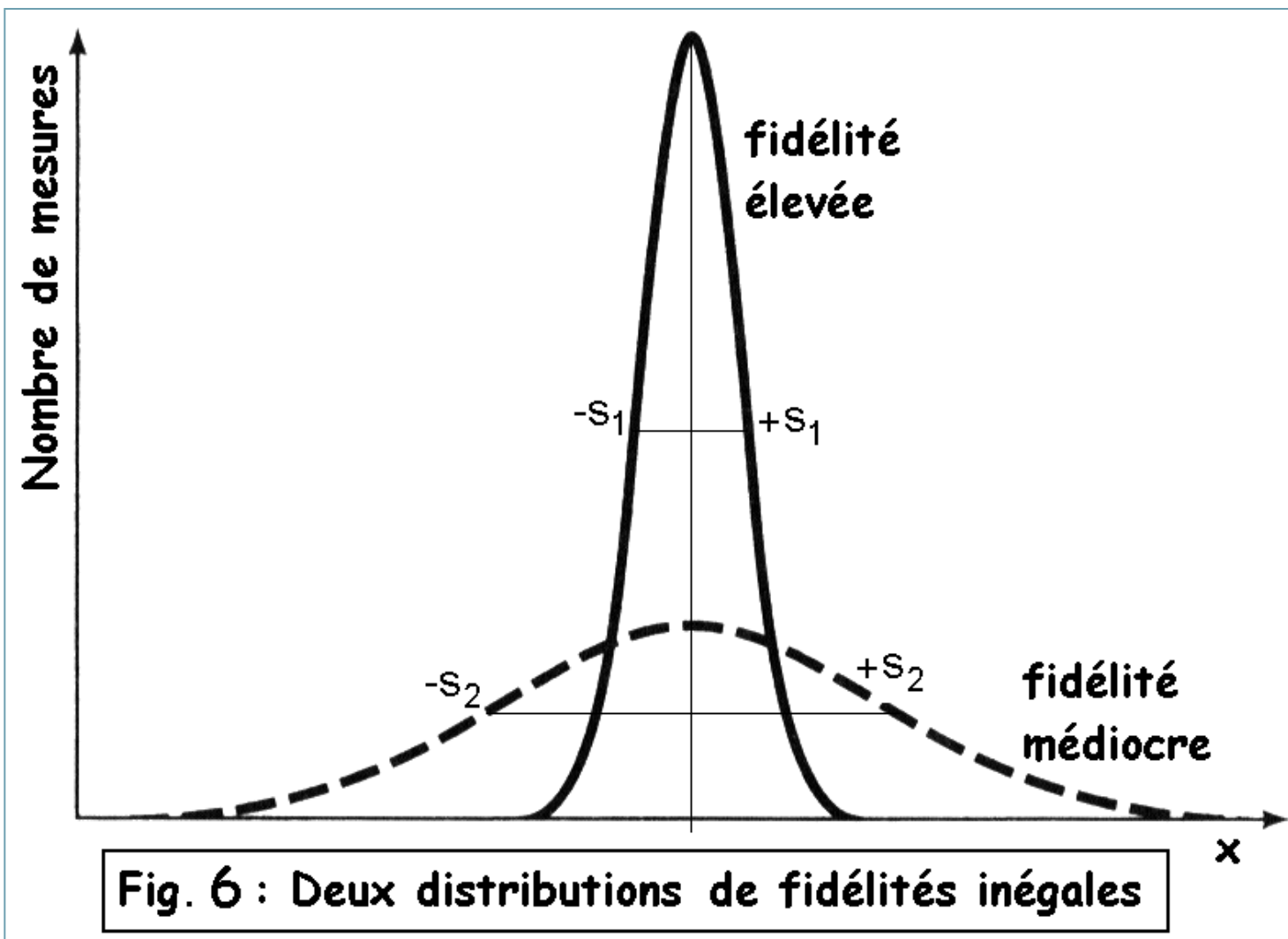
Cet écart-type est exprimé dans **le même système d'unités** que les mesures et la moyenne.

$$\sigma_{n-1} = S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}}$$

Le coefficient de variation est une valeur relative, plus démonstrative.

$$CV = \frac{S}{\bar{x}} \cdot 100$$

La fidélité peut être améliorée en utilisant des outils de meilleure qualité.



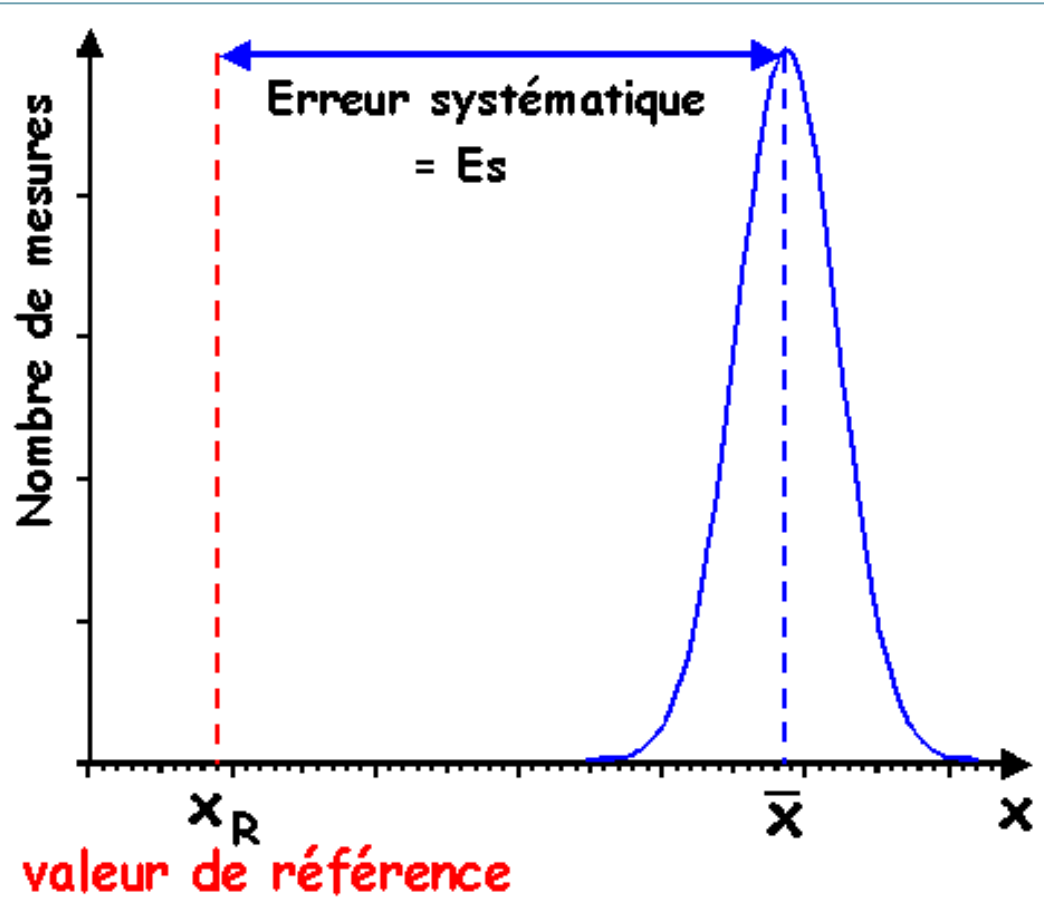


Fig. 7 : Erreur systématique

La justesse est exprimée par le **biais**, qui est la différence entre la **moyenne expérimentale de la série de mesures** et la **valeur de référence**.

$$\text{biais} = \bar{X} - X_R$$

C'est une valeur algébrique, exprimée dans le même système d'unité que le mesurande.

Il est aussi possible d'exprimer le biais relatif par l'expression suivante :

$$\text{biais relatif} = \frac{\bar{X} - X_R}{X_R} \cdot 100$$

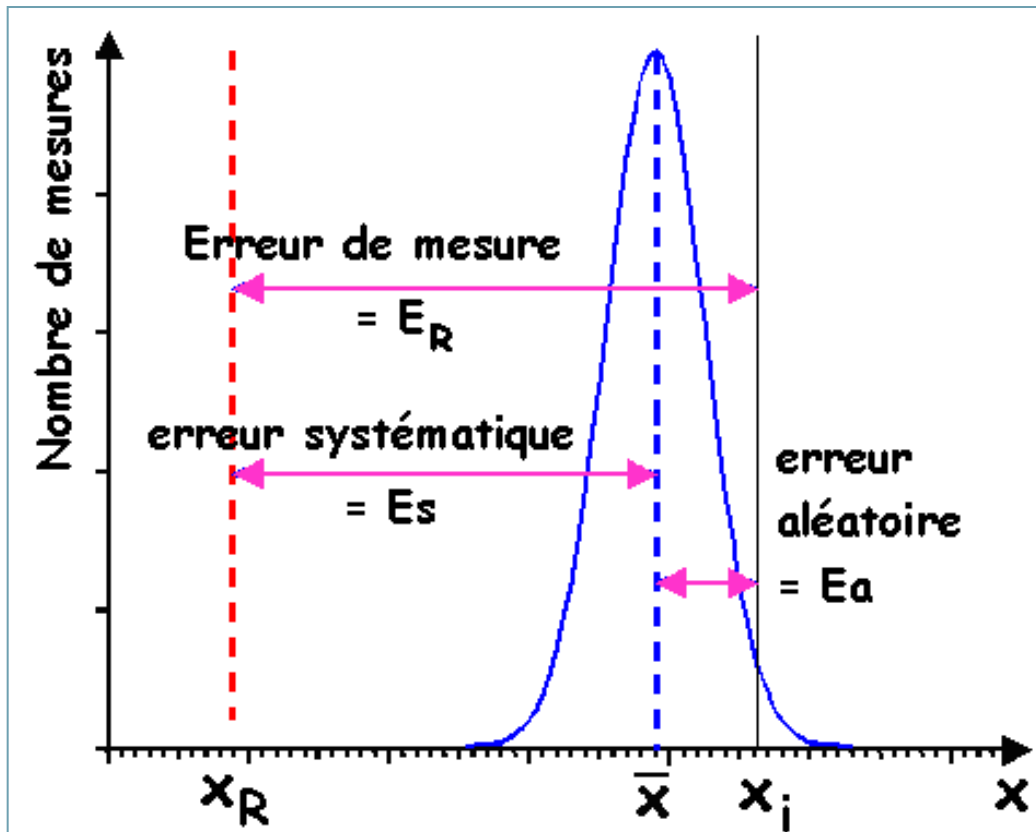
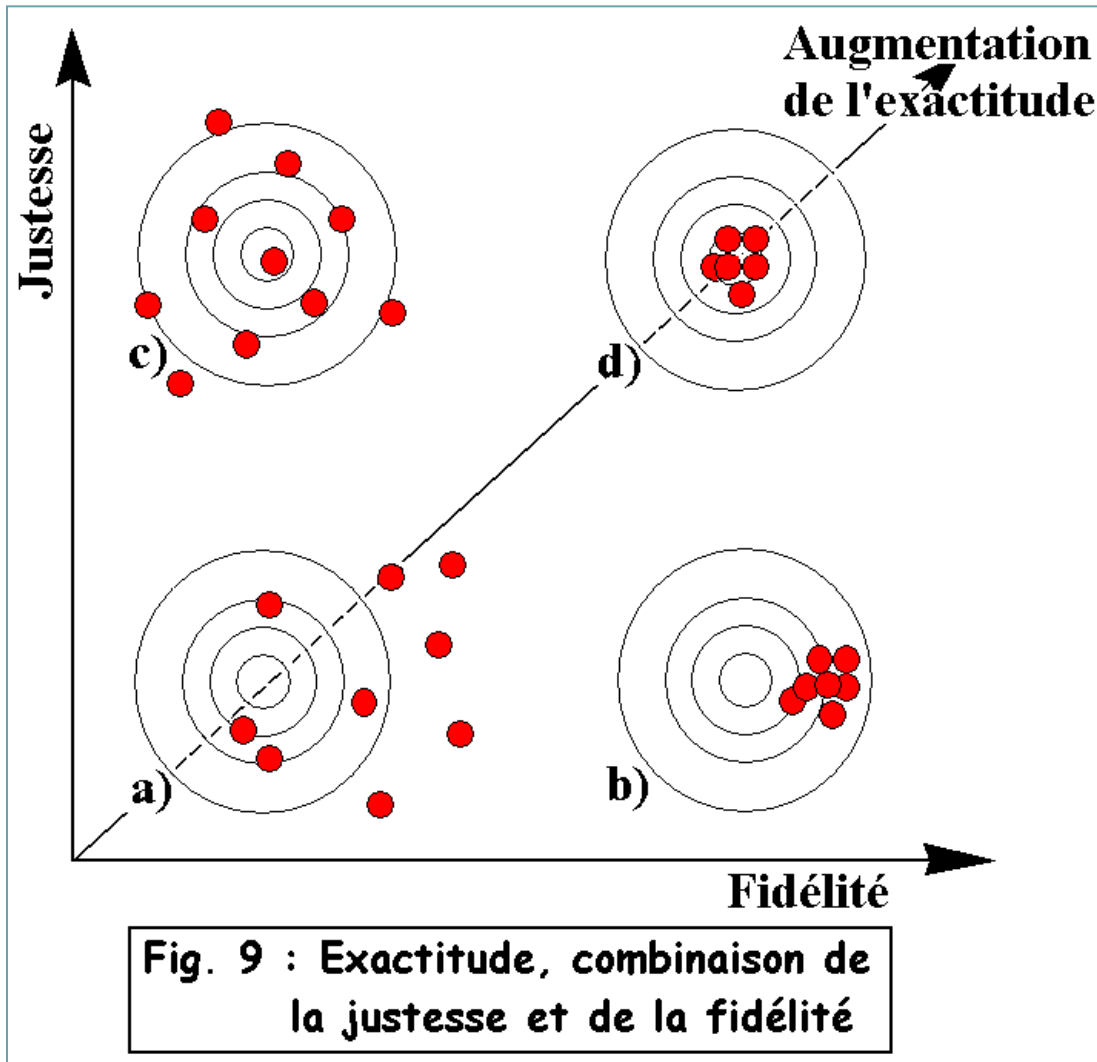


Fig. 8 : Les deux composantes de l'erreur de mesure



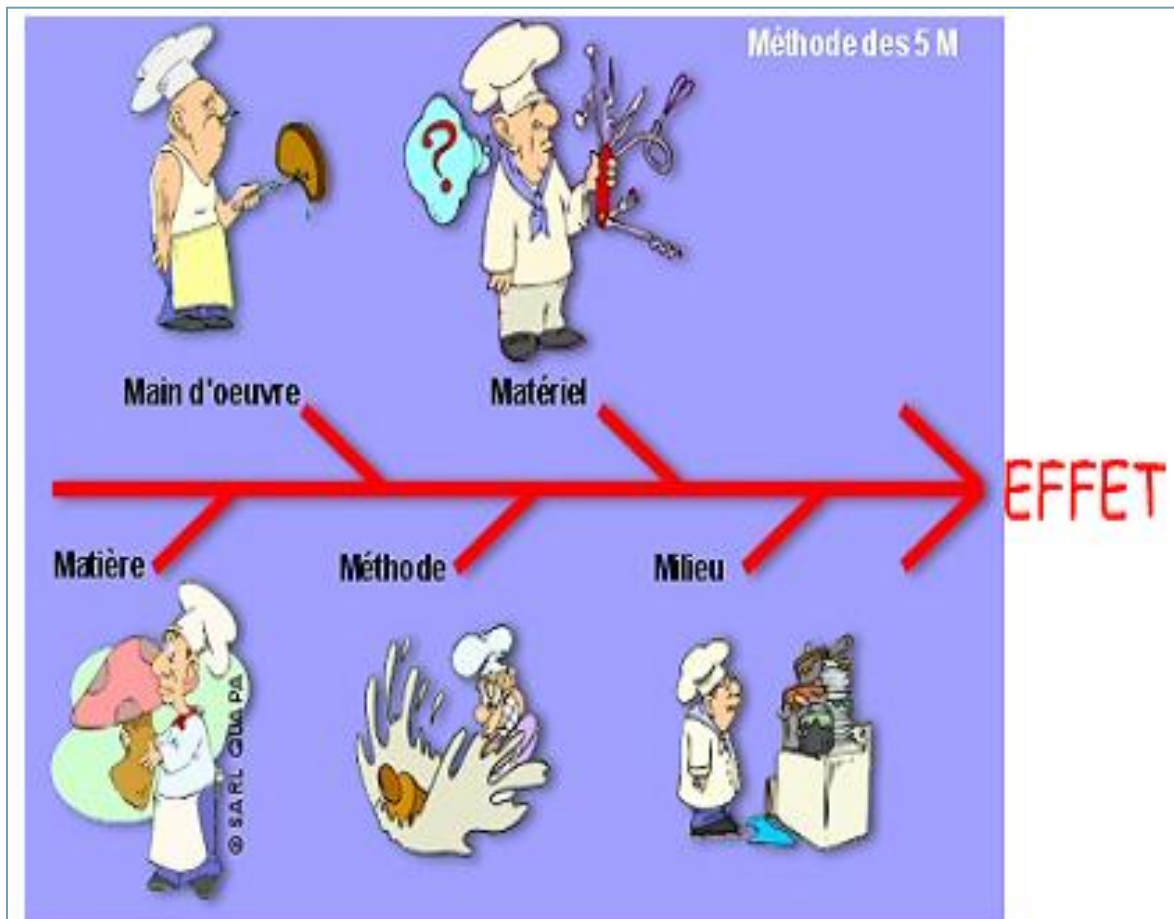


Fig. 10 : Le diagramme d'Ishikawa.

**Tp 5 : Influence de divers facteurs sur un mesurage
 Classification à l'aide du diagramme des 5 M**

Expérience 1 :

Peser un bécher de 100 mL propre et sec

	Balance analytique	Balance préparative
m (bécher) en g		

Ce bécher sera utilisé pour toutes les expériences.

Expérience 2 :

- Introduire **20 mL d'eau E₁ à température ambiante** dans le bécher de 100 mL propre et sec à l'aide d'une pipette jaugée.
- Peser l'ensemble bécher + eau

	Balance analytique	Balance préparative	Δm en g
m (bécher + eau) en g			
m (eau) en g			
Commentaire			

⇒

Expérience 3 :

- Introduire **20 mL d'eau E₁ froide** dans le bécher de 100 mL propre et sec à l'aide d'une pipette jaugée.
- Peser l'ensemble bécher + eau sur la balance analytique

Balance analytique			
	E₁ à température ambiante	E₁ froide	Δm en g
m (bécher + eau) en g	Valeur trouvée dans l'expérience 2		
m (eau) en g	Valeur trouvée dans l'expérience 2		
Commentaire			

⇒

Expérience 4 :

- Introduire **20 mL d'eau E₂** dans le bécher de 100 mL propre et sec à l'aide d'une pipette jaugée.
- Peser l'ensemble bécher + eau sur la balance analytique

	E₁ à température ambiante	E₂	Δm en g
m (bécher + eau) en g	Valeur trouvée dans l'expérience 2		
m (eau) en g	Valeur trouvée dans l'expérience 2		
Commentaire			

Expérience 5 :

- Introduire **20 mL d'eau E₁** dans le bécher de 100 mL propre et sec à l'aide d'une éprouvette graduée.
- Peser l'ensemble bécher + eau sur la balance analytique

	Pipette jaugée	Eprouvette graduée	Δm en g
m (bécher + eau) en g	Valeur trouvée dans l'expérience 2		
m (eau) en g	Valeur trouvée dans l'expérience 2		
Commentaire			

Expérience 6 :

Reporter ci-dessous, les valeurs mesurées sur la balance analytique dans l'expérience 2 par l'ensemble des élèves :

Poste	1	2	3	4	5	6	7	8
m (bécher + eau) en g								
Poste	9	10	11	12	13	14	15	16
m (bécher + eau) en g								
Etendue de mesure en g (m_{max}-m_{min})								
Commentaire								

INCERTITUDE DE MESURE

Doute sur le résultat obtenu

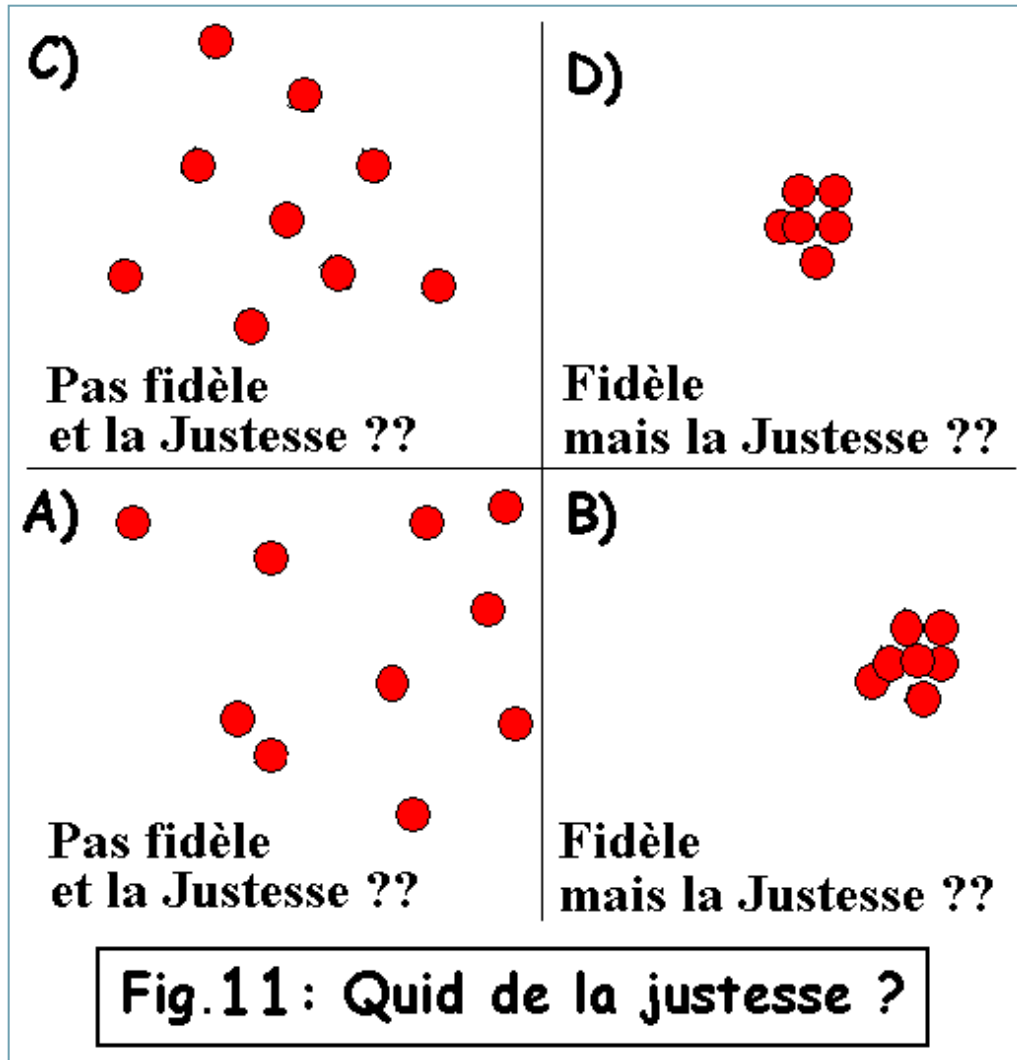


Fig.11 : Quid de la justesse ?

MEILLEUR ESTIMATION DE LA GRANDEUR MESURÉE

- La meilleure estimée de la valeur vraie est la moyenne d'une grande série de mesures (approche statistique)

- $x = \frac{1}{n} \times \sum_{i=1}^n x_i$

EVALUATION DE L'INCERTITUDE

EVALUATION DE TYPE A

- **Analyse statistique** d'une série de mesurages
- L'évaluation de type A prend en compte, dans leur globalité, ces nombreux facteurs de variations. C'est donc une **incertitude-type composée** qui est directement évaluée ici.
- L'expression de l'incertitude-type composée **d'un mesurage** sera : $u_c = s$

EVALUATION DE L'INCERTITUDE

EVALUATION DE TYPE B

- **Approche probabiliste**, lorsque l'estimation de la grandeur mesurée ne peut être obtenue à partir d'observations répétées
- L'incertitude-type sur chaque opération unitaire peut être estimée à partir des tolérances (**notées Δ** ou parfois **a**) fournies par les fabricants des outils utilisés, ainsi que des lois de distribution correspondant à ces outils

EXEMPLE

Etalonnage d'une solution d'hydroxyde de sodium (NaOH) par pesée(s) directe(s) d'hydrogénophthalate de potassium (HPK) (Cf. TP pour l'établissement de la formule littérale de calcul de la concentration).

$$C_{\text{NaOH}} = \frac{m_{\text{HPK}}}{M_{\text{HPK}} \cdot V_{\text{NaOH}}} \quad \text{donc} \quad u_c(C_{\text{NaOH}}) = C_{\text{NaOH}} \cdot \sqrt{\left(\frac{u(m_{\text{HPK}})}{m_{\text{HPK}}}\right)^2 + \left(\frac{u(M_{\text{HPK}})}{M_{\text{HPK}}}\right)^2 + \left(\frac{u(V_{\text{NaOH}})}{V_{\text{NaOH}}}\right)^2}$$

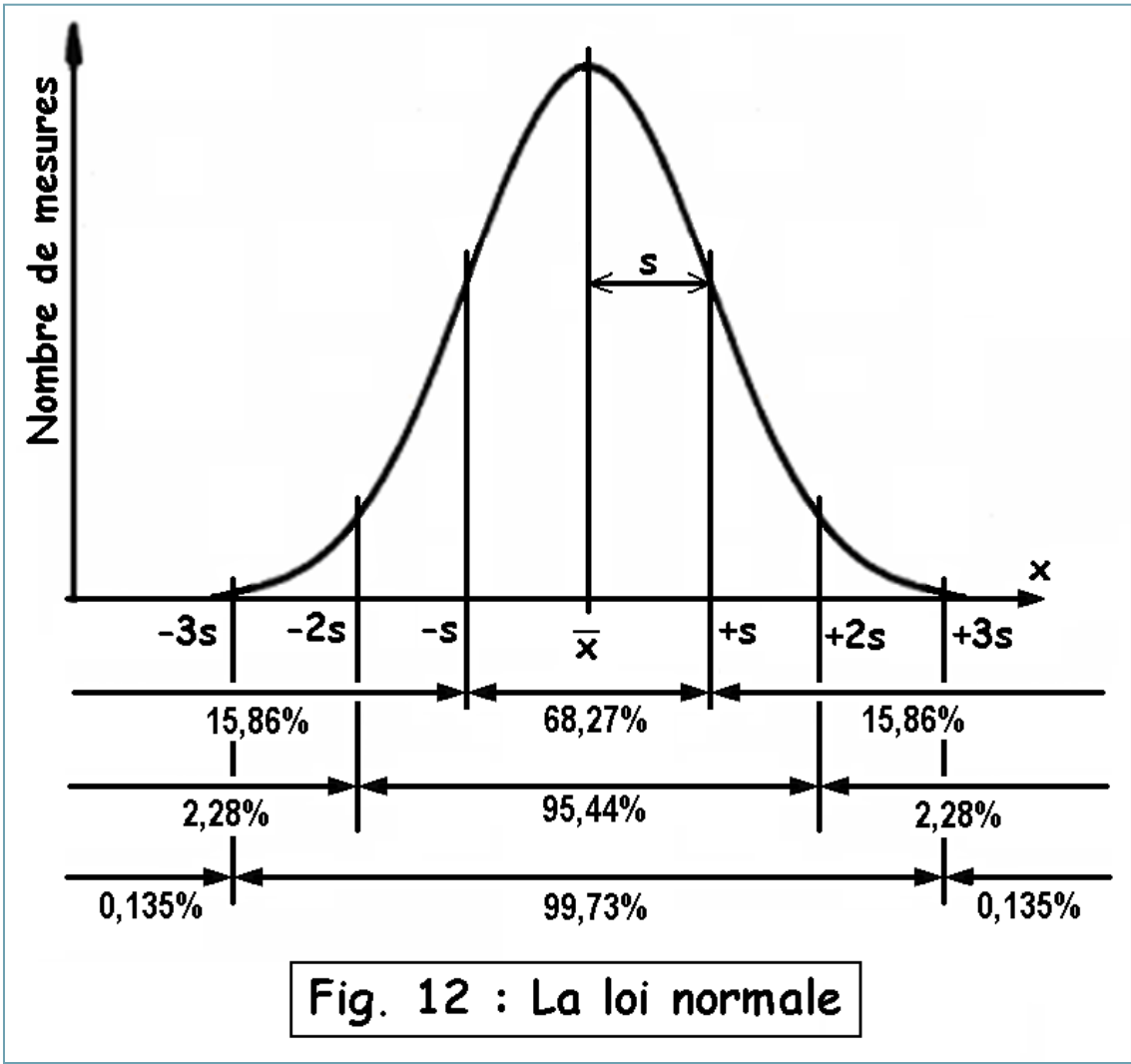
Grandeur	Valeur numérique	Tolérance outil	Distribution (loi)	u
m_{HPK}	0,1693 g	$\Delta m_{\text{HPK}} = \pm 0,0002$ g (tarage + pesée valeurs non indépendantes)	rectangulaire	$u(m_{\text{HPK}}) = \frac{0,0002}{\sqrt{3}} = 0,000115\text{g}$
M_{HPK}	204,22 g.mol ⁻¹	ΔM_{HPK} négligeable	–	$u(M_{\text{HPK}})$ négligeable
V_{NaOH}	5,75 mL	$\Delta V_{\text{NaOH}} = \pm 0,02$ mL	triangulaire	$u(V_{\text{NaOH}}) = \frac{0,02}{\sqrt{6}} = 0,00816\text{mL}$
C_{NaOH}	$\frac{0,1693}{204,22 \cdot 5,75 \cdot 10^{-3}} = 0,144175\text{mol.L}^{-1}$	–	–	–

L'application numérique donne : $u_c(C_{\text{NaOH}}) = 0,144175 \cdot \sqrt{\left(\frac{0,000115}{0,1693}\right)^2 + \left(\frac{0,00816}{5,75}\right)^2} = 0,00023 \text{ mol.L}^{-1}$

Remarque : $\frac{u_c(C_{\text{NaOH}})}{C_{\text{NaOH}}} = \frac{0,00023}{0,144175} = 0,00158 = 0,158\%$ Incertitude-type composée relative à rapprocher du CV

INCERTITUDE ÉLARGIE ET INTERVALLE DE CONFIANCE

- **L'incertitude élargie (U) est un paramètre permettant de décrire un intervalle de confiance dans lequel la valeur de référence du mesurande présente une probabilité (notée p) proche de 1 de s'y trouver.**
- **$U = k \cdot u_c$**



RISQUES α ET β

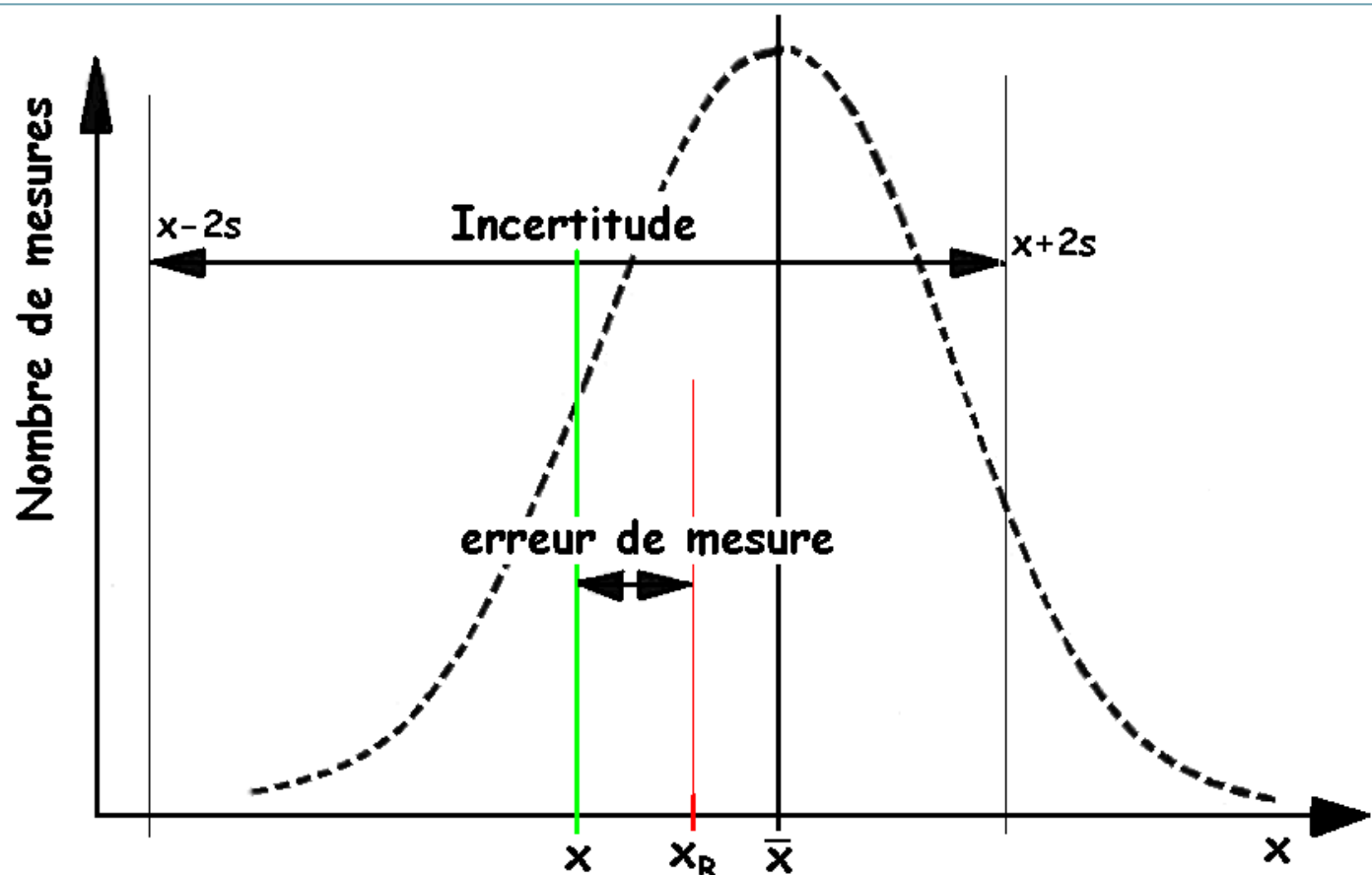
- **risque α : probabilité de rejeter un résultat correct : $\alpha = 1 - p$**
- **risque β : probabilité d'accepter un résultat faux**

k	Intervalle	Risque α		Risque β
		valeur	Taux de rejet	
1	$[\bar{x} - u_c; \bar{x} + u_c]$	0,317 soit 31,7 %	1 cas sur 3	négligeable
2	$[\bar{x} - 2.u_c; \bar{x} + 2.u_c]$	0,046 soit 4,6 %	1 cas sur 20	moyen
3	$[\bar{x} - 3.u_c; \bar{x} + 3.u_c]$	0,003 soit 0,3 %	1 cas sur 330	grand

INTERVALLE RETENU

L'intervalle $[\bar{x} - 2.u_c ; \bar{x} + 2.u_c]$ semble être le meilleur compromis

$k = 2$ sera retenu comme facteur d'élargissement pour un niveau de confiance de 95 %



Valeur mesurée

Valeur de référence

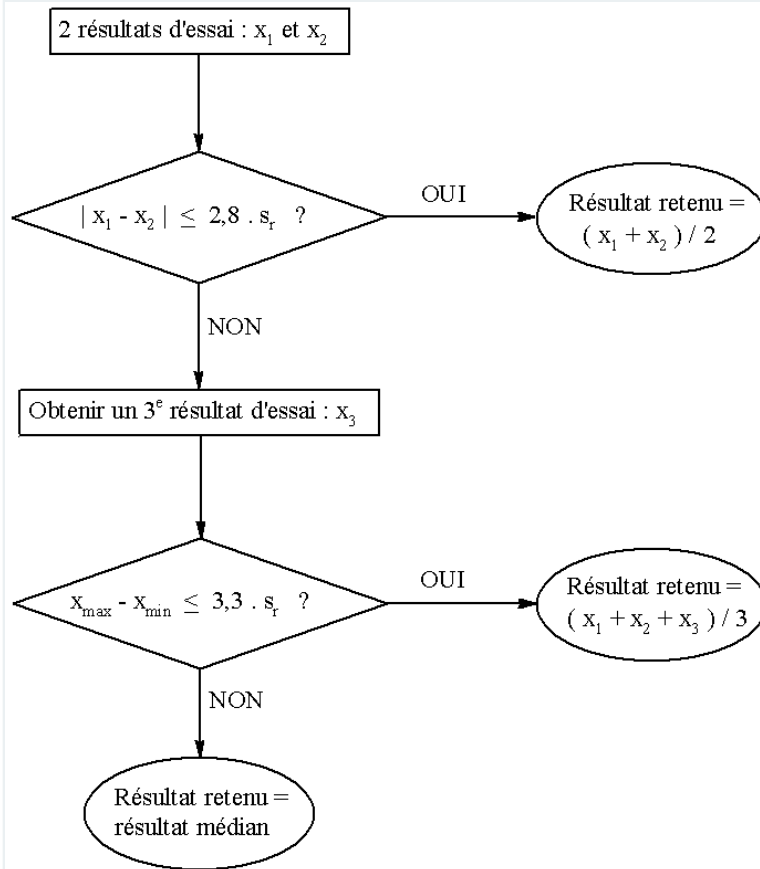
Fig. 13 : Comparaison erreur et incertitude

The left side of the slide features a decorative design consisting of several vertical stripes of varying shades of light blue and grey. Overlaid on these stripes are several circles of different sizes in a teal color. One large circle is positioned near the top left, with several smaller circles scattered below and to its right.

MISE EN APPLICATION AU LABORATOIRE

33

Fig. 14 : Plan à deux résultats + un autre éventuel



Phrase de conclusion à faire figurer dans le compte-rendu :

2 résultats ont été obtenus en condition de répétabilité : la moyenne est retenue

3 résultats ont été obtenus en condition de répétabilité : la moyenne est retenue

3 résultats ont été obtenus en condition de répétabilité, cependant ils ne sont pas répétables : la médiane est retenue

EXPRESSION DU RÉSULTAT

$X = x \pm U$ dans le même système d'unités

L'incertitude décrite est une incertitude élargie calculée en utilisant un facteur d'élargissement 2, qui donne un niveau de confiance d'environ 95 %.

Simplification : $k = 2$, niveau de confiance 95 %

EXEMPLES

- **Exemple 1 : incertitude-type composée donnée sous forme d'un écart-type u_c fixe**

Données de départ	$u_c = 0,0017 \text{ mol.L}^{-1}$ Résultat d'une mesure sortie d'une calculatrice : $x = 0,225611 \text{ mol.L}^{-1}$
Calcul intermédiaire	Calcul de l'incertitude élargie $U = 2 \cdot 0,0017 = 0,0034 \text{ mol.L}^{-1}$
Compte-rendu conseillé	$X = 0,226 \pm 0,003 \text{ mol.L}^{-1}$ ($k = 2$, niveau de confiance 95 %)

➤ Exemple 2 : incertitude-type composée donnée sous forme d'un CV_R

Données de départ	$CV_R = 0,75 \%$ Résultat d'une mesure sortie d'une calculatrice : $x = 0,225611 \text{ mol.L}^{-1}$
Calculs intermédiaires	Calcul de u_c $u_c = \frac{0,75}{100} \cdot 0,225611 = 0,00169 \text{ mol.L}^{-1}$ Calcul de l'incertitude élargie $U = 2 \cdot 0,00169 = 0,00338 \text{ mol.L}^{-1}$
Compte-rendu conseillé	$X = 0,226 \pm 0,003 \text{ mol.L}^{-1}$ ($k = 2$, niveau de confiance 95 %)

➤ **Exemple 3 : incertitude-type composée donnée sous forme d'une fonction**

Données de départ	$u_c = (0,0055 \cdot x) + 0,0004 \text{ mol.L}^{-1}$ Résultat d'une mesure sortie d'une calculatrice : $x = 0,225611 \text{ mol.L}^{-1}$
Calculs intermédiaires	Calcul de u_c $u_c = (0,0055 \cdot 0,225611) + 0,0004 = 0,00164 \text{ mol.L}^{-1}$ Calcul de l'incertitude élargie $U = 2 \cdot 0,00164 = 0,00328 \text{ mol.L}^{-1}$
Compte-rendu conseillé	$X = 0,226 \pm 0,003 \text{ mol.L}^{-1}$ ($k = 2$, niveau de confiance 95 %)

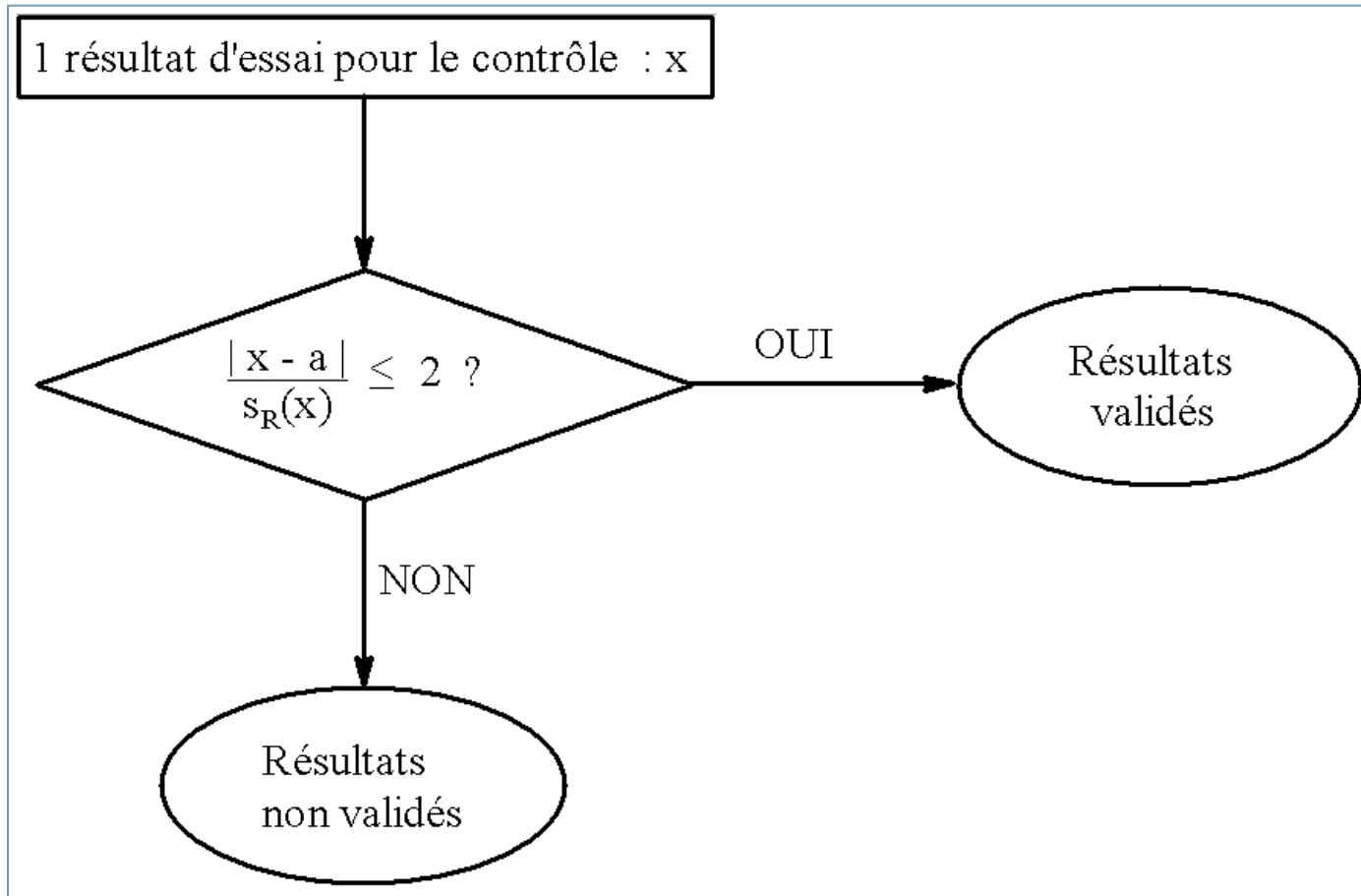


Fig. 15 : Logigramme de décision utilisant l'écart normalisé

**Compte rendu : DOSAGE D'UNE SOLUTION D'ACIDE CHLORHYDRIQUE
PAR UNE SOLUTION ETALON D'HYDROGENOCARBONATE DE POTASSIUM**

Schéma descriptif de la pratique opératoire

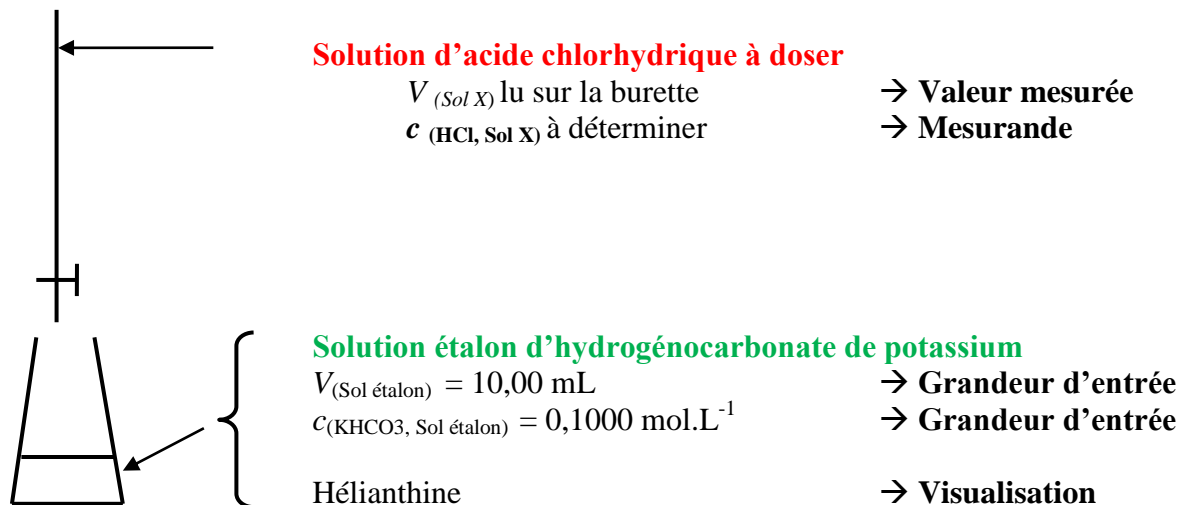
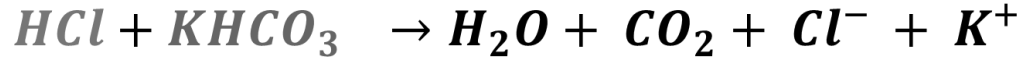


Tableau des données

	Solution de $KHCO_3$ étalon		Solution HCl à doser	
	$V_{(Sol\ étalon)}$ en mL	$c_{(KHCO_3, Sol\ étalon)}$ en $mol.L^{-1}$	$V_{(HCl, Sol X)}$ en mL	$c_{(HCl, Sol X)}$ en $mol.L^{-1}$
Essai n° 1	10,00	0,1000	4,74	0,21097
Essai n° 2	10,00	0,1000	4,72	0,21186

Etablissement du modèle de mesure de $c_{(HCl, sol X)}$

Equation



Stœchiométrie : 1 mole de HCl réagit avec 1 mole de KHCO₃

Equivalence

$$n_{(HCl)} = n_{(KHCO_3)}$$

A l'équivalence, le modèle de mesure : $c_{(HCl, Sol X)} V_{(Sol X)} = c_{(KHCO_3, Sol \text{ étalon})} V_{(Sol \text{ étalon})}$

Equation aux grandeurs de $c_{(HCl, sol X)}$

$$c_{(HCl, Sol X)} = \frac{c_{(KHCO_3, Sol \text{ étalon})} V_{(Sol \text{ étalon})}}{V_{(Sol X)}}$$

Equation aux unités

$$mol L^{-1} = \frac{mol L^{-1} L}{L}$$

Equations aux valeurs numériques

$$\text{Essai 1 } c_{1(HCl, Sol x)} = \frac{0,1000 \times 10,00 \cdot 10^{-3}}{4,74 \cdot 10^{-3}} = 0,21097 \text{ mol L}^{-1}$$

$$\text{Essai 2 } c_{2(HCl, Sol x)} = \frac{0,1000 \times 10,00 \cdot 10^{-3}}{4,72 \cdot 10^{-3}} = 0,21186 \text{ mol L}^{-1}$$

On obtient deux valeurs mesurées résultantes

Compatibilité des valeurs mesurées résultantes

Valeurs mesurées résultantes : $c_{1(HCl, Sol X)} = 0,21097 \text{ mol.L}^{-1}$
 $c_{2(HCl, Sol X)} = 0,21186 \text{ mol.L}^{-1}$

$$s_r = 0,0020 \text{ mol.L}^{-1}$$

- Calcul de :

$$2,8 s_r = 2,8 \times 0,0020 = 0,0056 \text{ mol L}^{-1}$$

$$|c_{1(HCl, Sol X)} - c_{2(HCl, Sol X)}| = |0,21097 - 0,21186| = 0,00089 \text{ mol L}^{-1}$$

On constate que $0,00089 \text{ mol.L}^{-1} < 0,0056 \text{ mol.L}^{-1}$

$|c_{1(HCl, Sol X)} - c_{2(HCl, Sol X)}| < 2,8 s_r$, les valeurs mesurées résultantes sont compatibles donc acceptables ; la valeur retenue est la moyenne des deux valeurs mesurées résultantes

$$c_{(HCl), Sol X} = 0,21141 \text{ mol L}^{-1}$$

Expression du résultat de mesure

$$c_{(HCl), Sol X} = 0,21141 \text{ mol L}^{-1}$$

$$u_c = 0,004 \text{ mol.L}^{-1}$$

Calcul de $U = 2 u_c$

$$U = 0,004 \times 2 = 0,008 \text{ mol.L}^{-1}$$

$$c_{(HCl), Sol X} = 0,21141 \pm 0,008 \text{ mol L}^{-1}$$

$$c_{(HCl), Sol X} = (0,211 \pm 0,008) \text{ mol L}^{-1}$$

Avec une incertitude élargie d'un facteur $k=2$ pour avoir un niveau de confiance d'environ 95%
Dosage volumétrique, moyenne de deux valeurs mesurées résultantes